



**Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par  
formation de films minces de zéolithes sur un support  
tubulaire en alumine : étude de l'évolution des  
propriétés de surface et des caractéristiques de filtration  
en milieu aqueux**

Ali Said

► **To cite this version:**

Ali Said. Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine : étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse; Université Libanaise, 2015. Français. NNT : 2015MULH6212 . tel-01307471

**HAL Id: tel-01307471**

**<https://theses.hal.science/tel-01307471>**

Submitted on 26 Apr 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **THESE EN COTUTELLE**

Pour obtenir le grade de Docteur délivré par

**L'Université de Haute Alsace**

**Ecole doctorale Physique et Chimie-Physique (ED 182)**

**Et**

**L'Université Libanaise**

**Ecole Doctorale des Sciences et Technologie**

**Spécialité : Chimie des matériaux**

Présentée et soutenue publiquement par

**Ali SAID**

**13 Novembre 2015**

Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine : étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux

Commission d'examen :

<b>Dr. Sébastien Déon</b> , Université de Franche Comté, Besançon	Rapporteur
<b>Dr. Mohamad Hmadeh</b> , Université américaine de Beyrouth, Liban	Rapporteur
<b>Pr. Patrick Fievet</b> , Université de Franche Comté, Besançon	Examineur
<b>Pr. Fawaz El Omar</b> , Université Libanaise, Liban	Examineur
<b>Dr. Jean DAOU</b> , Université de Haute Alsace, Mulhouse	Directeur de thèse
<b>Pr. Joumana Toufaily</b> , Université Libanaise, Liban	Directeur de thèse
<b>Dr. Lionel Limousy</b> , Université de Haute Alsace, Mulhouse	Codirecteur de thèse
<b>Pr. Patrick Dutournié</b> , Université de Haute Alsace, Mulhouse	Membre invité
<b>Pr. Tayssir Hamieh</b> , Université Libanaise, Liban	Membre invité



*À ceux sans qui je ne suis rien :*

*Mon père, Ma mère, Mon frère et mes sœurs*

*Un cri vers le ciel !*

*A mon cousin, mon oncle et mon grand-père*

*Et à Zeinab !*



*Vous êtes bons si vous marchez fermement et d'un pas hardi vers votre but.*

*Cependant vous n'êtes pas mauvais si vous y allez en boitant !*

*Khalil Gibran*



## **Remerciements**

*Avant de rentrer dans le vif du sujet, il m'est indispensable de remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années de thèse et qui ont, de près ou de loin contribué à l'aboutissement de ce projet.*

*Je remercie tout d'abord les membres du jury Monsieur **Sébastien Déon** et Monsieur **Mohamad Hmadeh** d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs ainsi que Monsieur **Patrick Fievet**, Monsieur **Fawaz El Omar**, Monsieur **Tayssir Hamieh**, et Monsieur **Sami Tlais** d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.*

*Je remercie l'association de « **Fondation Pierre et Jeanne Spiegel** » pour avoir financé mon travail cette dernière année de thèse ainsi que l'**AMOPA** (Association des Membres de l'Ordre des Palmes Académiques) de m'avoir attribué récemment un prix d'encouragement.*

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Équipe Matériaux à Porosité Contrôlée **MPC** de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse. Je tiens à remercier **Cathie Vix** de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et **Bénédicte Lebeau** au sein de son équipe.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à **Jean Daou** et **Lionel Limousy** d'avoir dirigé mon sujet et orienté mon travail tout au long de mon parcours. Je tiens à leur témoigner ma plus profonde reconnaissance pour leur encadrement, leur soutien, leur disponibilité et leurs connaissances qu'ils ont toujours été prêt à partager. Il est quasiment impossible d'exprimer en quelques phrases toute ma reconnaissance, pour leurs compétences scientifiques, mais aussi leurs incontestables qualités humaines qui me furent agréables de partager, dans les bons moments comme dans ceux difficiles. Les bons moments passés soit au laboratoire soit dans la vie privée sont en particulier de très bons souvenirs.*

*Et un remerciement spécial à **Patrick Dutournié** pour avoir supporté l'ensemble de mes questions sur la partie filtration et modélisation, pour le temps qu'il m'a accordé et les innombrables heures qu'il m'a consacrées à chaque fois que j'avais des doutes dans la partie lointaine de mon parcours.*

*Tous mes respects et ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse Prof. **Joumana Toufaily** au Liban pour avoir proposé ce sujet et pour son encadrement. Merci pour les conseils et les encouragements que tu m'as accordés chaque fois que cela fût nécessaire. Merci au directeur de l'équipe MCEMA de l'Université Libanaise Prof. **Tayssir Hamieh** et de*



*l'ensemble de l'équipe dont **Jalal H., Mohamad R., Bashar, Nabil, Walaa, Enaam, Zeinab S., Houssam,**...*

*Merci aussi à **Emel, Sébastien, Marie-Paule, Mariam, Bérénice et Lydie** pour les agréables moments que nous avons passés ensemble à Mulhouse.*

*Je ne manquerai pas de remercier tous les membres actuels et anciens de l'équipe MPC qui m'ont accompagné pendant cette thèse, pour l'ambiance sympathique, pour leur soutien, leurs conseils et leur gentillesse : **Guillaume R., Lætitia, Audrey, Dante, Jacques, Laura, Maeva, Gaétan, Jessica, Brice, Atika, Pierrick, Amir, Ismail,**... Je tiens à remercier aussi **Magali Bonne** pour être une amie toujours à mes côtés, **Rébecca Meyer** pour sa gentillesse, **Joël Patarin et Gérard Chaplais** pour leur aide précieuse lors des discussions scientifiques. Grand merci également à **Habiba Nouali, Laure Michelin et Ludovic Josien** pour leur aide dans la partie caractérisation.*

*Je voudrais remercier toutes les personnes extérieures qui ont su rendre ma vie de thèse très agréable et qui l'ont enjolivée à travers de nombreuses soirées, week-end et vacances : **Walid, Mounia, Pierre, Fadel, Ibrahim, Haifa, Marwan, Marc, Georges, Bandar, Marcel, Assi, Rached, Rachad, Ali K., Zaher, Rodolphe, Ahmad I., Ola, Joelle Mag, Joelle M., Batoul, Ali M., Haissam, Jimmy, Hassan M., Abbas, Hoda, Mohamad Ch,** à la famille **Tissot** et tous ceux que j'oublie ici...Et puis à **Ihab**, mon ami, colocataire et collègue au laboratoire, merci d'être là... et à **Zeinab**, un remerciement très spécial pour sa présence, son accompagnement et son support pendant les moments difficiles... Vous m'avez tous accordé le support moral.*

*Je souhaite faire part de ma plus profonde gratitude à chacun des membres de ma famille. Je remercie mes parents, mon frère **Hassan**, ma belle sœur **Malak**, ma nièce **Nour**, mes deux sœurs **Maya et Aya** et ma grande famille, dont ma grand-mère, **Mohamad O., Zeinab M.**, ma tante **Nehmat**, mes cousins **Ali R., Petra, Marwan, Nizar, Rouba, Samah, Jana, Nidal, Abed, Safaa, Mimo, Ahmad, Hadia, Rabih, Nana, Wissam w., Rima**... et mes oncles **Ahmad, Tayssir**,..., d'avoir cru en moi, de m'avoir encouragé et d'être à coté de moi pendant toutes ces années. Je leur dédie donc cette thèse.*

*Et pour finir, un grand merci aux trois personnes que j'ai perdues pendant cette période et qui sont sûrement fières de moi là où elles sont ! Mon cousin **Ali M.**, mon oncle **Ali S.** et mon grand-père **Abdelhamid**. Je ne vous oublierai jamais!*

---

**Sommaire**

---

## Introduction

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

## Chapitre I : État de l'art

<b>1. Les zéolithes : Généralités.....</b>	<b>10</b>
1.1. Un peu d'histoire et structures .....	10
1.2. Méthodes de synthèse .....	11
1.3. Propriétés et applications .....	13
1.4. Description des zéolithes utilisées dans le cadre de la thèse .....	15
1.4.1. La zéolithe ZSM-5 de type structural MFI.....	15
1.4.2. Les zéolithes EMC-1 et NaY de type structural FAU .....	17
1.4.3. La zéolithe mordenite de type structural MOR .....	18
<b>2. La zéolithisation de supports .....</b>	<b>19</b>
2.1. Les objets zéolithiques (films et membranes) : généralités .....	19
2.2. Méthodes de synthèse des films et couches zéolithiques .....	21
2.2.1. Méthode de synthèse in-situ .....	22
2.2.2. Méthode de synthèse par ensemencement et croissance secondaire .....	26
2.3. Zéolithisation de supports en alumine $\alpha$ .....	27
2.3.1. Les supports en alumine .....	28
2.3.2. Optimisation du dépôt zéolithique sur les supports en alumine .....	29
2.4. Autres applications des films zéolithiques et des membranes.....	38
<b>3. La filtration membranaire (en milieu aqueux) .....</b>	<b>39</b>
3.1. Généralités .....	39
3.2. Les différents types de membranes minérales .....	39
3.2.1. Nature chimique des couches filtrantes .....	40
3.2.2. Structure des membranes.....	41
3.2.3. Géométrie des membranes céramiques et modules de filtration adaptés .....	43
3.2.4. Les différents modes de fonctionnement.....	45
3.3. Grandeurs caractéristiques des membranes .....	45

3.3.1. Perméabilité hydraulique et flux volumique .....	46
3.3.2. Rétention des solutés et taux de rejet .....	47
3.3.3. Seuil de coupure et diamètre de pore moyen.....	49
3.3.4. Sélectivité d'une membrane .....	49
3.3.5. Les phénomènes d'exclusion.....	50
3.3.6. Origine de la charge de la surface d'une membrane minérale .....	55
3.4. Phénomènes limitant le transfert de matière dans les membranes de filtration.....	56
3.5. Etude de la sélectivité des membranes zéolithiques vis-à-vis des solutions contenant des molécules organiques et des sels.....	57
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>62</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>64</b>

## Chapitre II : Partie expérimentale

<b>1. Choix et description des substrats utilisés.....</b>	<b>76</b>
<b>2. Protocole général de synthèse des films zéolithiques mono et bicouche .....</b>	<b>79</b>
2.1. Synthèse de films zéolithiques bicouche MFI/MFI et MFI/FAU.....	79
2.1.1. Protocole de synthèse de la couche zéolithique inférieure de type structural MFI (ZSM-5).....	80
2.1.2. Protocole de synthèse de la couche zéolithique supérieure de type structural MFI (ZSM-5).....	82
2.1.3. Protocole de synthèse de la couche zéolithique supérieure de type structural FAU (EMC-1) .....	83
2.2. Synthèse de films et membranes zéolithiques bicouche FAU/MFI.....	83
2.3. Protocole de synthèse d'une couche zéolithique de type structural MOR sur des plaques en alumine .....	84
<b>3. Dispositifs et protocoles expérimentaux de filtration membranaire.....</b>	<b>85</b>
3.1. Dispositif expérimental.....	85
3.2. Protocoles opératoires des essais .....	86
<b>4. Techniques de caractérisation .....</b>	<b>87</b>
4.1. Diffraction de Rayons X.....	87
4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	89

4.3. Spectroscopie de fluorescence X .....	90
4.4. Manométrie d'adsorption d'azote.....	91
4.5. Porosimétrie de mercure .....	96
4.6. Zétamétrie .....	97
4.7. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	99
4.8. Conductimétrie .....	99
4.9. Potentiel d'écoulement .....	99
4.10. Angle de contact .....	101
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>104</b>

### **Chapitre III : Synthèse et caractérisation de films zéolithiques supportés**

<b>1. Publication accepté au journal Comptes Rendus Chimie (Elsevier) : Synthèse de films zéolithiques mono et bicouche sur des substrats d'alumine.....</b>	<b>108</b>
<b>2. Publication accepté au journal Materials express (Elsevier) : Surface energy modification of a Na-mordenite thin layer treated by alkaline solution .....</b>	<b>131</b>
<b>3. Conclusion .....</b>	<b>147</b>

### **Chapitre IV : Caractérisation de membranes zéolithiques bicouche sur des supports tubulaires macroporeux en $\alpha$ -alumine**

<b>1. Caractérisation de membranes zéolithiques bicouche MFI/MFI sur un support tubulaire macroporeux en <math>\alpha</math>-alumine .....</b>	<b>151</b>
1.1. Caractérisations structurales et texturales de la couche inférieure de MFI.....	152
1.1.1. Diffraction de rayons X .....	152
1.1.2. Détermination du rapport molaire Si/Al des membranes bicouche MFI/MFI.....	153
1.1.3. Porosimétrie de mercure .....	155
1.1.4. Microscopie électronique à balayage.....	156
1.1.5. Manométrie d'adsorption - désorption de diazote .....	157
1.2. Caractérisations structurales et texturales de la couche supérieure de MFI.....	158

1.2.1.	Diffraction de rayons X .....	158
1.2.2.	Microscopie électronique à balayage.....	159
1.2.3.	Manométrie d'adsorption - désorption de diazote .....	160
<b>2.</b>	<b>Caractérisation de membranes zéolithiques bicouche FAU/MFI sur un support tubulaire macroporeux en <math>\alpha</math>-alumine .....</b>	<b>163</b>
2.1.	Caractérisations structurales et texturales de films zéolithiques bicouche FAU/MFI .....	164
2.1.1.	Diffraction de rayons X .....	164
2.1.2.	Microscopie électronique à balayage.....	166
2.1.3.	Manométrie d'adsorption - désorption de diazote .....	168
2.1.4.	Spectroscopie de fluorescence X .....	170
<b>3.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>171</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>172</b>

## Chapitre V : Etude du transfert de matière dans des membranes zéolithiques asymétriques

<b>1.</b>	<b>Conditionnement des membranes zéolithiques.....</b>	<b>176</b>
<b>2.</b>	<b>Estimation du rayon de pore moyen des membranes par filtration d'un soluté neutre ..</b>	<b>178</b>
<b>3.</b>	<b>Performances de filtration de la membrane monocouche de type structural MFI vis-à-vis des sels monovalents et divalents .....</b>	<b>181</b>
<b>4.</b>	<b>Performances de filtration de la membrane MFI bicouche vis-à-vis des sels monovalents, divalents et de mélanges sel/VB12 .....</b>	<b>184</b>
4.1.	Rétention de sels monovalents et divalents purs .....	184
4.2.	Etude de la rétention de mélanges (sels + VB12) .....	188
4.2.1.	Etude de l'influence de la concentration des différents sels sur la rétention de la vitamine B12.....	191
4.2.2.	Etude de l'influence de la vitamine B12 sur la rétention des sels avant et après mélanges .....	195
4.3.	Evolution de la perméabilité hydraulique de la membrane bicouche MFI .....	198
<b>5.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>199</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>201</b>

## **Conclusion générale et Perspectives**

Conclusion générale et Perspectives.....	203
--	-----

## **Liste des tableaux, liste des figures et Annexe**

Liste des tableaux.....	211
Liste des figures.....	213
Annexe.....	219

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

---





<b>-MFI :</b>	Mobile Five
<b>-FAU :</b>	Faujasite
<b>-MOR :</b>	Mordenite
<b>-ZSM-5 :</b>	Zeolite Socony Mobil-5
<b>-EMC-1 :</b>	Elf Mulhouse Chemistry 1
<b>-LTA :</b>	Linde type A
<b>-EMT :</b>	Elf Mulhouse Chemistry Two
<b>-*BEA :</b>	Beta
<b>-GIS :</b>	Gismondine
<b>-ANA :</b>	Analcime
<b>-FER :</b>	Ferrierite
<b>-CHA :</b>	Chabazite
<b>- IZA :</b>	International Zeolite Association
<b>-AFM :</b>	Microscopie à force atomique
<b>-MEB :</b>	Microscopie à balayage électronique
<b>-DRX :</b>	Diffraction de rayon X
<b>-COVs :</b>	Composés organiques volatils
<b>- IUPAC :</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>- NHDA :</b>	Nombre d'hydratation dynamique apparent
<b>-UF :</b>	Ultrafiltration
<b>-NF :</b>	Nanofiltration
<b>-ZMR :</b>	Zeolitic Membrane Reactor
<b>-VB12 :</b>	Vitamine B12
<b>- EDX :</b>	Energy Dispersive X-ray fluorescence analysis
<b>-OWRK:</b>	Owens, Wendt, Rabel et Kaelble



# Introduction

---

Depuis les quatre dernières décennies, les techniques de séparation mettant en œuvre des membranes suscitent d'importants efforts de recherche et de développement. Ces procédés sont de plus en plus utilisés dans des secteurs d'activités aussi nombreux que variés comme les industries chimiques, l'agro-alimentaire, le domaine pharmaceutique, les biotechnologies, la production d'eau potable, le traitement des effluents industriels... Ce développement est lié aux avantages que les procédés à membranes présentent par rapport aux techniques de séparation conventionnelles.

Le développement des techniques membranaires est également lié à la sévérité croissante des lois environnementales qui a incité les industriels à investir dans des techniques de retraitement d'eaux usées. D'autre part, dans les pays industrialisés, la consommation d'eau ne cesse pas de croître, ce qui génère des volumes d'eaux usées considérables, lesquels doivent être par la suite traités de manière à répondre aux exigences imposées par les règlements en vigueur. Le traitement des eaux usées, domestiques et industrielles, est devenu une priorité pour tout secteur industriel et toute communauté urbaine. Parmi les solutions possibles, les techniques membranaires occupent une place privilégiée grâce à leurs performances énergétiques et technico-économiques de plus en plus concurrentielles.

Parmi les différents types de membranes (organiques, inorganiques ou hybrides), les membranes céramiques présentent de nombreux avantages. Elles sont capables d'opérer dans une large gamme de température et de pH, contrairement aux membranes organiques. La plupart du temps, les membranes céramiques commerciales sont constituées d'un support macroporeux (en  $\alpha$ -alumine) et d'une phase active développée sur le support (souvent de l'oxyde de titane ou de l'oxyde de zirconium).

Un des enjeux majeurs des procédés membranaires consiste à utiliser / développer des membranes à partir de matériaux conférant des propriétés nouvelles au procédé. Plus particulièrement, l'utilisation de matériaux zéolithiques comme couche filtrante a montré qu'après un traitement chimique, ces matériaux pouvaient acquérir des propriétés de sélectivité très particulières <sup>[1]</sup>.

Un des verrous scientifiques est la compréhension des interactions complexes (effets stériques, électriques, diélectriques) intervenants dans la séparation sélective d'espèces ioniques au travers d'un milieu poreux à l'échelle nanométrique. Plus spécifiquement, il s'agit de comprendre les interactions de surface entre un matériau à porosité contrôlée et différents types de solutés (ioniques et neutres). Les travaux précédents (expérimentaux, de simulation

et de caractérisation) ont permis de mettre en évidence, suite à un traitement chimique, la formation d'une couche ultra polaire à la surface du matériau zéolithique, celle-ci étant à l'origine de modifications profondes des performances de sélectivité de ces membranes <sup>[1]</sup>.

Les zéolithes sont des solides microporeux cristallisés appartenant au groupe des tectosilicates. La présence de systèmes de canaux et de cavités de dimensions moléculaires, et de cations de compensation des charges négatives induites par l'aluminium de la charpente, confère aux zéolithes des propriétés remarquables conduisant à de nombreuses applications, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de l'échange cationique.

Le but de cette thèse consiste à préparer des membranes de nanofiltration formées d'une mono ou bicouche de zéolithes de type Mobile Five (**MFI**), la Faujasite (**FAU**) et la mordenite (**MOR**) à l'intérieur d'un tube en  $\alpha$ -alumine. Ces trois types de zéolithes sont sélectionnés car elles sont faciles à synthétiser et elles présentent des propriétés structurales et texturales particulièrement intéressantes. La première étape correspond au développement de films zéolithiques sur des supports en alumine, avec une maîtrise de l'épaisseur des films zéolithiques formés, de la distribution en taille des micro/mésopores ainsi que du taux de cristallisation. Le développement de ces films zéolithiques pourrait être avantageusement réalisé par des différentes méthodes de synthèse <sup>[2,3,4,5]</sup>. Les films zéolithiques ainsi obtenus ont fait l'objet de nombreuses caractérisations microstructurales et texturales. La seconde étape quant à elle, a concerné l'étude de la filtration membranaire. La sélectivité des membranes zéolithiques préparées a été évalué lors des tests de filtration réalisés sur des solutions modèles de sels monovalents purs et mélangés <sup>[6]</sup>.

L'intérêt scientifique de ce travail réside dans la maîtrise de la porosité initiale de la couche zéolithique, issue de la combinaison de la porosité intercrystalline et de la porosité intracrystalline.

Le manuscrit de thèse s'organise donc en cinq chapitres qui permettent, au travers d'une étude bibliographique et d'essais expérimentaux, de développer le sujet de la zéolithisation de substrats en alumine pour une application en filtration membranaire.

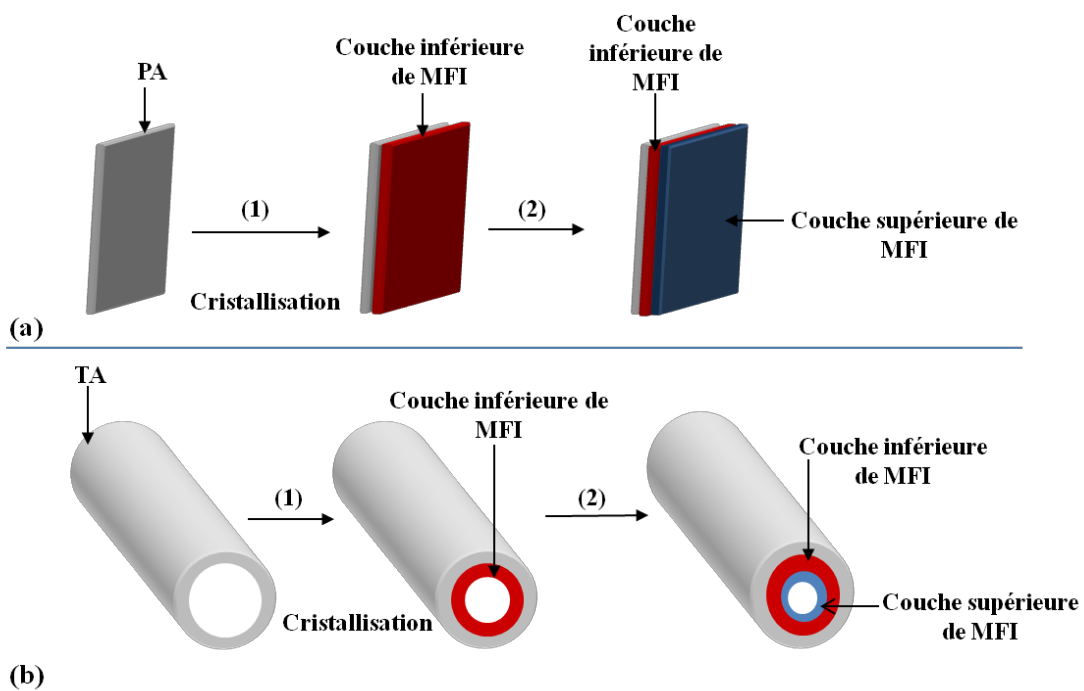
Le premier chapitre dresse l'état de l'art du domaine des revêtements zéolithiques et de la filtration membranaire. Dans un premier temps, après quelques généralités sur les solides microporeux, les zéolithes de types **MFI**, **FAU**, et **MOR** sélectionnées pour la synthèse des films ou membranes élaborés au cours de cette thèse sont décrites. Les objets

zéolithiques tels que les films et les membranes sont ensuite présentés. La synthèse des films et couches zéolithiques est présentée en détail en utilisant deux méthodes : la synthèse in-situ et l'ensemencement et croissance secondaire. Ensuite, la zéolithisation de supports en alumine- $\alpha$  est décrite, ainsi que les différentes propriétés et géométries de ces supports. Les films et membranes monocouches ou bicouche supportés par des substrats en alumine sont ensuite détaillés ainsi que leurs applications. Après quelques généralités sur les membranes de filtration, les différents types de membranes minérales sont détaillés. La structure, la géométrie et les modes de fonctionnement de membranes de filtration sont ensuite présentés. Les grandeurs caractéristiques des membranes sont mentionnées. Enfin, cette étude bibliographique se conclut par l'étude de la sélectivité des membranes zéolithiques vis-à-vis des solutions contenant des molécules organiques et des sels afin de comprendre les phénomènes de transfert qui régissent la sélectivité de ces membranes.

Le second chapitre présente de façon succincte le choix et la description des substrats étudiés au cours de la thèse. La mise en forme des films mono ou bicouche zéolithiques sur des supports en alumine requiert un protocole particulier qui a été élaboré au cours de ces travaux de recherche et expliqué en détail dans la seconde partie du chapitre. Ensuite, Les installations expérimentales ainsi que les protocoles mis en place pour leur mise en œuvre dans des conditions opératoires optimales, sont détaillés. Puis, les techniques de caractérisation permettant d'analyser les phases actives synthétisées et les techniques d'analyses permettant de déterminer les concentrations des solutés filtrés sont présentées.

Le chapitre III du manuscrit de thèse est dédié à la synthèse des films zéolithiques monocouche et bicouche de type **MFI**, **FAU** et **MOR** sur des plaques en  $\alpha$ -alumine. Le but d'utiliser ces supports est de faciliter la caractérisation de ces matériaux. Ce chapitre est présenté en deux parties, la première est réservée à la synthèse et aux caractérisations structurales et texturales des films bicouche zéolithiques : **MFI/MFI** (Figure 1-a), **MFI/FAU** et **FAU/MFI**. La synthèse de films zéolithiques sur ces plaques est utilisée pour les futures demandes d'adsorption. Ces derniers ont fait l'objet d'un article accepté dans un journal international directement intégré à ce chapitre. La deuxième partie est dédiée à la synthèse et la caractérisation de la **MOR** sur des plaques en alumine, et à l'étude de la modification des propriétés de surface de la zéolithe après un traitement alcalin notamment par la mesure des angles de contact. Ces résultats ont fait l'objet d'article accepté et encore intégré au présent chapitre.

Le chapitre IV développe dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation d'une membrane bicouche zéolithique **MFI/MFI** (Figure 1-b) à l'intérieur de tube en  $\alpha$ -alumine pour une application de filtration membranaire. Selon un protocole en trois étapes, la membrane a pu être élaborée et ces résultats ont fait l'objet d'un article accepté dans un journal international. La nécessité d'une étape d'ensemencement des substrats, l'accessibilité de la porosité des deux couches zéolithiques et la bonne adhésion des films bicouche aux substrats ont ainsi pu être vérifiées. Dans un second temps, une deuxième membrane **FAU/MFI** à l'intérieur de tube en alumine sera présentée en détaillant la synthèse et les caractérisations.



**Figure 1 :** Protocole de synthèse d'une bicouche de film zéolithique de type MFI sur un plaque en alumine (a) et à l'intérieur d'un tube en alumine (b). (1 : La synthèse hydrothermale; 2 : La méthode d'ensemencement et croissance secondaire ; PA : Plaque d'Alumine ; TA : Tube d'Alumine)

Le cinquième et dernier chapitre est consacré sur l'étude du transfert de matière dans les membranes **MFI** et **MFI/MFI**. Ce chapitre présente les résultats expérimentaux des essais de filtration sur ces membranes afin de comprendre les effets qui régissent la sélectivité de la membrane vis-à-vis des solutions de sels monovalents ou divalents purs ou en mélange avec une solution de vitamine B12. L'objectif est d'identifier les effets qui contrôlent la sélectivité



et d'estimer ou prédire la capacité de la membrane à séparer différents ions en vue d'éventuelles applications sur des solutions réelles.

Enfin, les principaux résultats de cette étude ainsi que certaines des nombreuses perspectives qui en découlent seront évoqués dans une conclusion générale.

## Références bibliographiques

---

- [1] Thèse de E. Chevereau, Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un matériau membranaire à structure contrôlée : Etude expérimentale de la sélectivité, Université de Bretagne, **2011**.
- [2] N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J.Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, **2012**, 1-8.
- [3] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, J.Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 166, **2013**, 79-85.
- [4] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Microporous Mesoporous Materials*, 172, **2013**, 36– 43.
- [5] T.J. Daou, N. Lauridant, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Chemical Engineering Journal*, 234, **2013**, 66–73.
- [6] E. Chevereau, L. Limousy, P. Dutounié, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, **2011**, 4003-4010.

# Chapitre I

---

## État de l'art

## Sommaire

<b>1.</b>	<b>Les zéolithes : Généralités.....</b>	<b>10</b>
1.1.	Un peu d'histoire et structures .....	10
1.2.	Méthodes de synthèse .....	11
1.3.	Propriétés et applications .....	13
1.4.	Description des zéolithes utilisées dans le cadre de la thèse .....	15
1.4.1.	La zéolithe ZSM-5 de type structural MFI .....	15
1.4.2.	Les zéolithes EMC-1 et NaY de type structural FAU .....	17
1.4.3.	La zéolithe mordenite de type structural MOR.....	18
<b>2.</b>	<b>La zéolithisation de supports .....</b>	<b>19</b>
2.1.	Les objets zéolithiques (films et membranes) : généralités .....	19
2.2.	Méthodes de synthèse des films et couches zéolithiques .....	21
2.2.1.	Méthode de synthèse in-situ.....	22
2.2.2.	Méthode de synthèse par ensemencement et croissance secondaire.....	26
2.3.	Zéolithisation de supports en alumine $\alpha$ .....	27
2.3.1.	Les supports en alumine.....	28
2.3.2.	Optimisation du dépôt zéolithique sur les supports en alumine.....	29
2.4.	Autres applications des films zéolithiques et des membranes.....	38
<b>3.</b>	<b>La filtration membranaire (en milieu aqueux) .....</b>	<b>39</b>
3.1.	Généralités .....	39
3.2.	Les différents types de membranes minérales .....	39
3.2.1.	Nature chimique des couches filtrantes .....	40
3.2.2.	Structure des membranes .....	41
3.2.3.	Géométrie des membranes céramiques et modules de filtration adaptés.....	43
3.2.4.	Les différents modes de fonctionnement .....	45
3.3.	Grandeurs caractéristiques des membranes .....	45
3.3.1.	Perméabilité hydraulique et flux volumique .....	46
3.3.2.	Rétention des solutés et taux de rejet .....	47
3.3.3.	Seuil de coupure et diamètre de pore moyen .....	49
3.3.4.	Sélectivité d'une membrane.....	49
3.3.5.	Les phénomènes d'exclusion .....	50
3.3.6.	Origine de la charge de la surface d'une membrane minérale .....	55
3.4.	Phénomènes limitant le transfert de matière dans les membranes de filtration.....	56
3.5.	Etude de la sélectivité des membranes zéolithiques vis-à-vis des solutions contenant des molécules organiques et des sels .....	57
<b>4.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>62</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>64</b>

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont pour objectif d'élaborer des membranes de nanofiltration formées d'une mono ou d'une bicouche de zéolithes de type structural : **MFI**, **FAU** et **MOR** sur des substrats en alumine. Cette étude a pour but général d'étudier la formation de membranes zéolithiques continues sans fissures et d'étudier leurs propriétés texturales et structurales. Les propriétés de surface des films zéolithiques et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux seront ensuite évaluées. Par conséquent, ce chapitre bibliographique décrit en premier lieu les différentes zéolithes utilisées au cours de nos travaux. Dans un second temps, la mise en forme de ces solides microporeux en tant que films monocouches ou bicouche supportés par des substrats en alumine a été étudié. Après quelques généralités sur les membranes de filtration, les différents types de membranes minérales seront détaillés. La structure, la géométrie et les modes de fonctionnement de membranes de filtration seront ensuite présentés. Nous mentionnerons également les grandeurs caractéristiques des membranes. La dernière partie sera, quant à elle, dédiée à l'étude de la sélectivité des membranes zéolithiques vis-à-vis des molécules organiques et des sels afin de comprendre les phénomènes de transfert qui régissent la sélectivité de ces membranes.

## **1. Les zéolithes : Généralités**

Les zéolithes sont des minéraux poreux cristallins. Ce sont généralement des aluminosilicates que l'on trouve dans les bassins sédimentaires et dans des régions volcaniques.

### **1.1. Un peu d'histoire et structures**

Les zéolithes furent découvertes pour la première fois par le minéralogiste suédois Cronstedt<sup>[1]</sup>. Observant que, chauffée, la stilbite (une roche ou pierre) semblait bouillir, il proposa alors l'appellation « zéolithe » qui provient du grec « zéo : bouillir » et « lithos : pierre ». Depuis, des dizaines de zéolithes naturelles ont été découvertes. Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates. Leur structure cristalline tridimensionnelle résulte de l'agencement de tétraèdres  $\text{TO}_4$  (« T » étant un atome à coordinence tétraédrique représentant généralement les éléments Si et Al) deux tétraèdres adjacents partageant un même atome d'oxygène. Le rapport Si/Al des zéolithes peut varier de 1 jusqu'à l'infini. Dans les matériaux purement siliciques ( $\text{Si/Al} = \infty$ ), le silicium étant tétravalent, la charpente minérale est neutre. La substitution partielle du silicium par l'aluminium (trivalent) induit une charge négative au sein de la charpente minérale qui implique également la présence de cations occlus dans les cavités de celle-ci pour assurer sa neutralité électrique. Typiquement, les cations de compensation sont des

métaux alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...) ou alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ...) auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolithes synthétiques, des cations ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), alkyl- ou aryl-ammonium ( $\text{R}_4\text{N}^+$ )....

Il convient de noter également que le terme « zéolithe » n'est pas restreint aux aluminosilicates mais désigne également tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substituée par d'autres éléments tels que des éléments trivalents ( $\text{T} = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}^{[2]}$ ,  $\text{B}^{[3]}$ ,  $\text{Fe}^{[4]}$  ...), tétravalents ( $\text{T} = \text{Ge}^{[5]}$ ,  $\text{Ti}$  ...) .... La synthèse de ces matériaux est maintenant bien maîtrisée et l'introduction dans le milieu réactionnel d'entités moléculaires du type ammonium quaternaire, amines,... servant d'empreintes autour desquelles se construit l'édifice minéral, a permis l'élaboration de nombreux matériaux microporeux apparentés aux zéolithes comme les aluminophosphates, les silicogermanates ou les gallophosphates. Au sein de la microporosité organisée de ces matériaux, des molécules d'eau ainsi que des cations de compensation sont localisés. De manière générale, la formule chimique d'une zéolithe peut donc s'écrire de la façon suivante :



avec  $x \in [0; 0,5]$  et  $n = 1$  ou  $2$  pour un cation  $\text{M}$  respectivement divalent ou monovalent.

Il existe, jusqu'à présent, plus de 229 types structuraux <sup>[6]</sup> dont le nom est désigné, pour la commission structure de l'IZA (International Zeolite Association), par un code de trois lettres capitales<sup>[7]</sup>.

## 1.2. Méthodes de synthèse

Les zéolithes sont généralement préparées par voie hydrothermale à partir d'un gel contenant les espèces silicium et aluminium, un agent minéralisateur ainsi qu'un agent structurant (dans la majorité des cas). C'est suivant ce principe observé dans la nature que la première zéolithe artificielle, la zéolithe A de type structural **LTA** (Linde type A), a été synthétisée en laboratoire et brevetée par Milton en 1953<sup>[8]</sup>. Depuis, la synthèse des zéolithes n'a cessé d'évoluer afin d'obtenir de nouvelles structures et de nouvelles propriétés de sélection de forme et/ou taille, et une plus importante échelle d'acidité. Ces évolutions ont été possibles notamment grâce à l'utilisation de nouveaux agents structurants organiques comme les cations ammoniums quaternaires, les éther-couronnes <sup>[9,10,11]</sup> ..., mais aussi grâce aux études menées sur le rôle des minéralisants ( $\text{F}^-$  ou  $\text{OH}^-$ ) pendant la synthèse des zéolithes<sup>[12]</sup>.

Depuis les premières synthèses, une attention particulière fut accordée à la compréhension du mécanisme de formation des zéolithes. D'une manière générale, la cristallisation d'une zéolithe s'effectue en deux étapes : la nucléation et la croissance. La source

des nutriments dans le milieu réactionnel étant la même, ces deux étapes entrent en compétition à un moment donné de la synthèse et sont rarement distinguées.

- **La nucléation**

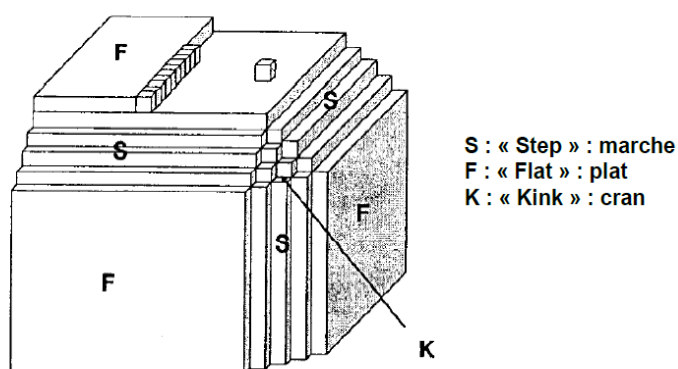
La nucléation est un phénomène thermodynamique basé sur un réarrangement du gel et une sursaturation de la solution menant à la genèse des premières mailles cristallographiques du cristal dans le milieu réactionnel <sup>[13]</sup>. Ces premières mailles cristallines sont appelés : « nucléis ».

- **La croissance**

La croissance est le processus durant lequel les cristaux croissent, adoptent leur morphologie propre et atteignent leur taille finale.

Le mécanisme de croissance peut être défini comme étant le résultat des réactions des espèces alumino-siliciques présents dans la solution avec la surface d'un cristal. Afin de mieux comprendre les phénomènes se déroulant à la surface d'un cristal, Kossel et Stranski ont proposé un modèle où la surface de celui-ci comporte trois types de sites de croissance : les sites de type F (« Flat » : plat), les sites de type S (« Step » : marche) et les sites de type K (« Kink » : cran) (figure 1-1) <sup>[14]</sup>. Ces trois sites ont des énergies interfaciales différentes et leur formation et disparition dépendent de la sursaturation du milieu.

Si le mécanisme de croissance des zéolithes a été bien étudié et mis en évidence par plusieurs auteurs (surtout en utilisant la microscopie à force atomique (AFM « Atomic Force Microscopy »)) <sup>[15,16,17,18]</sup> le mécanisme de nucléation reste loin d'être bien défini et universel. Des ambiguïtés sur le lieu de formation des premiers nucléis (la nucléation a-t-elle lieu dans la phase liquide, dans la phase solide ou à l'interface solide-liquide?) existent jusqu'à présent.



**Figure 1-1** : Modèle de Kossel et Stranski montrant les différents sites de croissance pouvant exister à la surface d'un cristal <sup>[14]</sup>.

### **1.3. Propriétés et applications**

La structure poreuse particulière des zéolithes avec des pores et des canaux de taille à l'échelle moléculaire, est à l'origine de leurs propriétés (tamis moléculaires, grande surface spécifique...). De plus, la plupart de ces matériaux possèdent une stabilité thermique et mécanique intéressante compatible avec des applications industrielles dans divers domaines. Les zéolithes sont donc utilisées dans de nombreuses applications industrielles classées essentiellement en trois groupes (figure 1-2) :

(a) L'échange de cations : dans le cas des aluminosilicates, les cations de compensation des charges négatives induites par la présence de l'aluminium dans la charpente zéolithique, peuvent être échangés par d'autres cations. La capacité d'échange d'une zéolithe peut être définie comme étant la quantité de cations que celle-ci peut retenir par gramme de zéolithe. Plus la zéolithe est riche en aluminium, plus sa capacité d'échange est grande. Les zéolithes sont alors largement utilisées comme échangeurs de cations dans plusieurs applications telles que :

- la détergence en tant qu'adoucisseurs d'eau (remplacement, dans les solutions aqueuses, des ions  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  par des ions  $Na^+$  de la zéolithe) <sup>[19]</sup>. Les zéolithes remplacent ainsi avantageusement les polyphosphates qui étaient utilisés dans les lessives et qui s'avéraient néfastes pour l'environnement.
- le traitement d'effluents radioactifs par rétention du césium ( $Cs^+$ ) ou du strontium ( $Sr^{2+}$ ) <sup>[20]</sup> ...
- l'élimination des ions  $NH_4^+$  dans les eaux usées <sup>[20]</sup> ...

(b) L'adsorption sélective et la séparation de molécules : grâce aux similitudes d'affinité chimique, de taille et/ou de forme, entre les molécules et les pores des différentes zéolithes, l'utilisation de ces dernières dans l'adsorption et la séparation sélective reste la plus importante. De cette application des zéolithes provient leur nom fréquent de « tamis moléculaires ». La première utilisation des zéolithes comme adsorbants dans le séchage et la purification des gaz réfrigérants et des gaz naturels remonte à 1955<sup>[21]</sup>. Ultérieurement, plusieurs exemples ont été rapportés, comme par exemple, l'utilisation de la zéolithe A pour le piégeage d'humidité dans les doubles vitrages... .

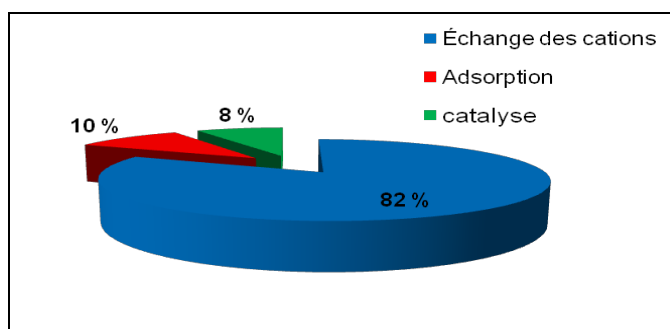
(c) La catalyse hétérogène : cette application utilise deux propriétés des zéolithes :

- les propriétés chimiques qui peuvent être modulées en jouant sur la quantité et la nature de l'élément de substitution du silicium.
- la présence de canaux et cavités, qui sont à l'origine d'une certaine sélectivité de forme de la zéolithe. Cette sélectivité résulte de l'adéquation entre la taille et la forme des pores



de la zéolithe et la taille et la forme des espèces chimiques participant à la réaction (réactifs, produits intermédiaires, produits finaux).

Les propriétés acides des zéolithes sont essentiellement utilisées en pétrochimie. A titre d'exemple, la zéolithe Y (de type structural **FAU**) est très employée dans le procédé de craquage d'hydrocarbures <sup>[22]</sup>. La zéolithe ZSM-5 (de type structural **MFI**) permet aussi l'obtention de carburant avec un indice d'octane plus élevé <sup>[23]</sup>. Cette dernière zéolithe, et la mordenite (**MOR**) interviennent dans les procédés d'alkylation et d'isomérisation <sup>[22]</sup>... Il reste à noter que, malgré une meilleure sélectivité par rapport à d'autres catalyseurs, les zéolithes présentent certaines limites. En effet, des réactions catalytiques peuvent avoir lieu à la surface externe et à l'intérieur des pores des zéolithes. Ces réactions conduisent, par conséquent, à la diminution de leur sélectivité ainsi qu'à l'obstruction des pores interdisant l'accès des réactifs à la microporosité à la formation des produits intermédiaires ou la sortie des produits finaux <sup>[24]</sup>.

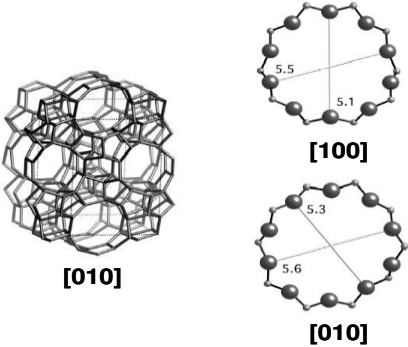
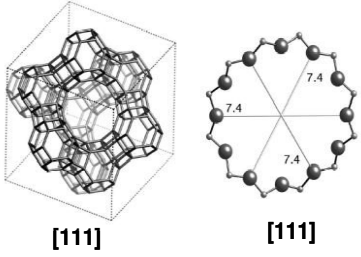
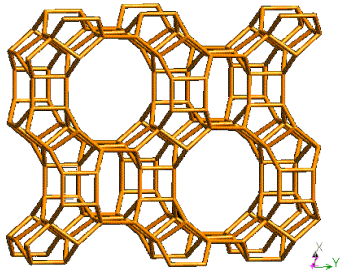


**Figure 1-2** : Estimation de la consommation annuelle des zéolithes dans leurs principales applications <sup>[23]</sup>.

Depuis les premières synthèses des zéolithes, l'élaboration des nouvelles structures et le contrôle des propriétés des cristaux zéolithiques ont fait l'objet de nombreuses études dans le but de les exploiter dans de nouvelles applications. Par conséquent, à côté des applications traditionnelles précédemment mentionnées, les zéolithes ont un potentiel dans beaucoup d'autres applications telles que la thermoélectricité <sup>[25,26]</sup>, la supraconductivité <sup>[27,28]</sup>, et en tant que molécules hôtes (e.g. alignement de sondes moléculaires) <sup>[29,30]</sup>.

La zéolithisation de substrats en alumine par des zéolithes de type **MFI**, **FAU** et **MOR** a constitué plus particulièrement l'objectif des travaux présentés ici et ces types structuraux sont brièvement présentés dans le Tableau 1-1, puis plus en détail dans le paragraphe 1.4. Ces trois types de zéolithes ont été sélectionnés car elles sont faciles à synthétiser et elles présentent des propriétés texturales intéressantes (diamètre de pores, surface spécifique et volume poreux).

**Tableau 1-1** : Brève description cristallographique des zéolithes utilisées au cours de cette thèse <sup>[6]</sup>.

Zéolithe de type MFI	Zéolithe de type FAU	Zéolithe de type MOR
 <p>[010]</p> <p>[100]</p> <p>[010]</p>	 <p>[111]</p> <p>[111]</p>	
<p>Brut de synthèse : Système orthorhombique, Groupe d'espace Pnma</p> <p>Après calcination si Si/Al &gt; 70 : Système monoclinique, Groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n</p>	<p>Système cubique à faces centrées, Groupe d'espace Fd<math>\bar{3}</math>m</p>	<p>Brut de synthèse : Système cristallographique Orthorhombique : Cmc2<sub>1</sub></p>
<p>Ouverture des pores délimitée par 10 tétraèdres TO<sub>4</sub>, T = Al, Si</p>	<p>Ouverture des pores délimitée par 12 tétraèdres TO<sub>4</sub>, T = Al, Si</p>	<p>Ouverture des pores délimitée par 8 et 12 tétraèdres TO<sub>4</sub>, T = Al, Si</p>
<p>Système poreux : 3D</p> <p>Pour le système orthorhombique : Canaux rectilignes selon [010], pores quasi-circulaires 5,3 à 5,6 Å</p> <p>Canaux sinusoïdaux selon [100], pores elliptiques 5,5 x 5,1 Å<sup>2</sup></p>	<p>Système poreux : 3D</p> <p>Structure à cages</p> <p>Pores 7,4 x 7,4 Å<sup>2</sup></p>	<p>Système poreux : 1D</p> <p>Diamètre des canaux (Å) (T = Si ou Al) = 6,5 x 7 Å<sup>2</sup> (12 T) ; 2,6 x 5,7 Å<sup>2</sup> (8 T)</p>
<p>Densité : 17,9 éléments T/1000 Å<sup>3</sup></p>	<p>Densité : 13,3 éléments T/1000 Å<sup>3</sup></p>	<p>Densité : 17,2 éléments T/1000 Å<sup>3</sup></p>
<p>Silicalite-1 : Purement silicique</p> <p>ZSM-5 : 8 &lt; Si/Al &lt; 500</p>	<p>Faujasite X : 1 &lt; Si/Al &lt; 1,5</p> <p>Faujasite Y : 1,5 &lt; Si/Al &lt; 3</p> <p>EMC-1 : 3 &lt; Si/Al ≤ 4</p>	<p>5,5 &lt; Si/Al &lt; 100</p>

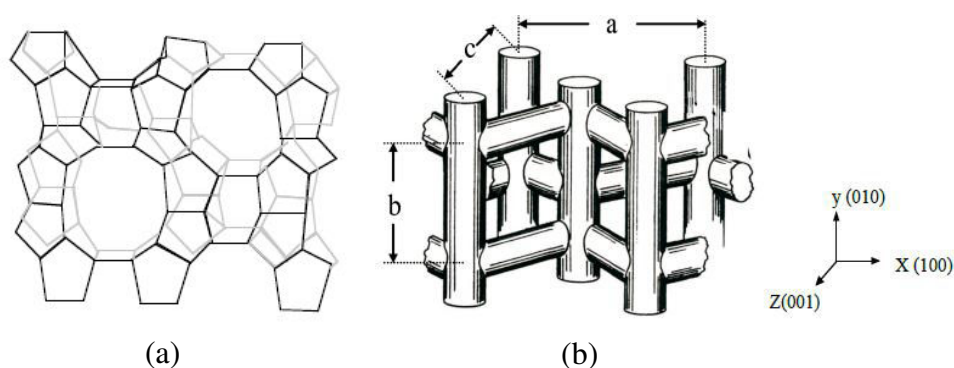
## 1.4. Description des zéolithes utilisées dans le cadre de la thèse

### 1.4.1. La zéolithe ZSM-5 de type structural MFI

Parmi les 229 structures différentes rapportées par l'IZA (*International Zeolite Association*) <sup>[6]</sup>, les zéolithes du type **MFI** (acronyme de Mobil type Five) ont été peut être les plus largement étudiées. Ces zéolithes ont été synthétisées pour la première fois en 1964 <sup>[31]</sup>. Ces matériaux sont thermiquement stables jusqu'à 1000 K pour la forme aluminosilicique (la zéolithe

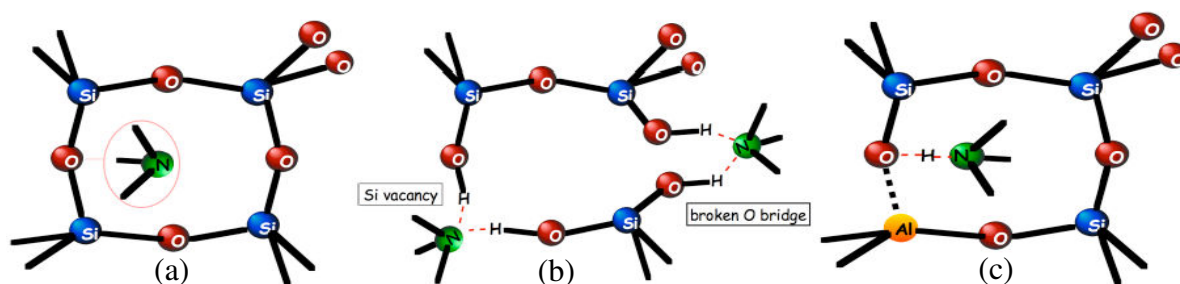
ZSM-5) et 1300 K pour la forme purement silicique (la zéolithe Silicalite-1). La composition des zéolithes **MFI** répond à la formule empirique usuelle des zéolithes et s'écrit habituellement sous la forme :  $M_nAl_nSi_{96-n}O_{192}.mH_2O$ . Les zéolithes de type **MFI** présentent une teneur en Al faible ( $0 \leq n \leq 27$ , avec une valeur typique  $n \approx 3$ ), avec un rapport Si/Al compris entre 11 et  $\infty$ .

Les zéolithes de type **MFI** cristallisent dans un système orthorhombique, le groupe spatial étant Pnma. Sous forme calcinée, les zéolithes présentant un rapport molaire Si/Al  $> 70$  adoptent la symétrie monoclinique tandis que les ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) fortement aluminées (Si/Al  $< 70$ ) conservent la symétrie orthorhombique [32]. La structure est caractérisée par l'existence de deux systèmes interconnectés de canaux dont les sections sont des anneaux de 10 atomes d'oxygène (Figure 1-3-a). La Figure 1-3 (b) montre un schéma des réseaux poreux et des différents sites d'adsorption. Le premier réseau est constitué des canaux droits et parallèles à l'axe z, présentant une ouverture quasi circulaire de 5,4-5,6 Å (sites de type I), tandis que le deuxième réseau est constitué de canaux en zigzag ou sinusoïdaux disposés dans le plan (x,y), possédant une section elliptique de dimensions 5,1 x 5,5 Å<sup>2</sup> (sites de type II). L'intersection des deux types de canaux constitue une cavité ou cage presque sphérique dont le diamètre est de l'ordre de 8-9 Å (sites de type III).



**Figure 1-3** : Représentation de la structure (a [6] et b [33]) de la zéolithe **MFI** [33].

Les zéolithes de type **MFI** peuvent contenir des sites acides selon leurs protocoles de synthèse. Ces sites acides peuvent être localisés à proximité des atomes d'O pontés et des groupes silanol générés par des défauts ou par la présence d'un atome d'Al voisin (Figure 1-4).

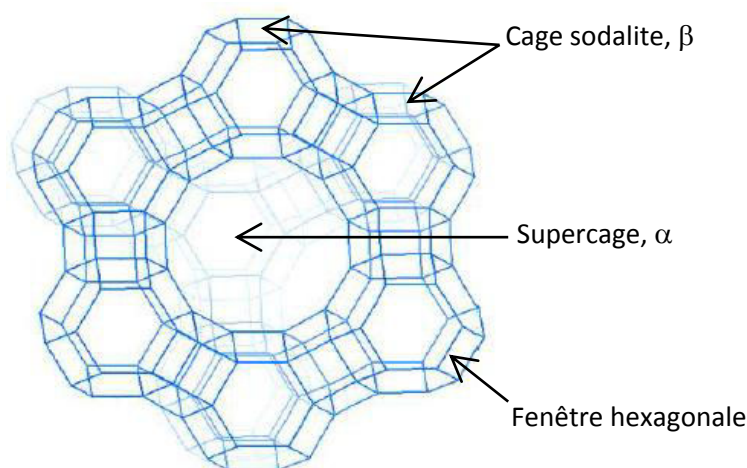


**Figure 1-4** : Représentation de : (a) site d'oxygène ponté (cristal sans défaut), (b) sites silanol dans des défauts, et (c) sites silanol générés par la présence d'Al [33].

En règle générale, les zéolithes sont synthétisées par voie hydrothermale à partir d'une solution contenant les précurseurs de Si et Al. L'hypothèse la plus souvent admise suppose que la formation des cristaux a lieu par nucléation et croissance [34]. Dans le cas de la zéolithe **MFI**, la cristallisation a lieu le plus souvent en présence d'un agent structurant, généralement des cations organiques comme l'ion tétrapropylammonium (TPA) [35]. Ces agents structurants doivent plus tard être calcinés afin d'être éliminés du réseau poreux de la zéolithe après cristallisation. Le mécanisme de nucléation et de croissance des cristaux de **MFI** [36] dépend de nombreux facteurs, en particulier, de la quantité de réactifs utilisés, du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  du mélange réactionnel, de la nature des sources de silice et d'alumine, du pH de la solution, de la durée et de la température de cristallisation ainsi que du mode d'agitation du mélange.

### 1.4.2. Les zéolithes EMC-1 et NaY de type structural FAU

Les zéolithes EMC-1 et NaY font partie de la famille des faujasites, de type structural **FAU**. La formule d'une maille de **FAU** se présente sous la forme :  $[\text{M}_{x/m}\text{yH}_2\text{O}] [\text{Al}_x\text{Si}_{192-x}\text{O}_{384}]$  avec  $0 \leq x \leq 96$  ;  $\text{M}^{m+}$  étant des cations de compensation, généralement le sodium. La structure de la faujasite a été résolue par Bergerhoff et al. [37] sur un monocristal naturel en provenance de Sasbach (Allemagne).



**Figure 1-5 :** Représentation de la structure cristalline d'une zéolithe de type structural **FAU** selon l'axe [111] [6].

Comme le montre la Figure 1-5, la structure de la faujasite consiste en un assemblage d'octaèdres tronqués réguliers (24 tétraèdres  $\text{TO}_4$ ) appelés cages sodalites ou β. Chacune de ces cages est reliée à 4 cages sodalites voisines par l'intermédiaire de doubles cycles à 6 tétraèdres

(prismes droits à base hexagonale, D6R). Cet agencement délimite un système de canaux dont les ouvertures sont délimitées par des cycles à 12 atomes T. La porosité de la **FAU** est tridimensionnelle.

A l'intersection entre plusieurs canaux est formée une cavité plus grande, appelée supercage ou cage  $\alpha$ . Ce polyèdre est constitué de 18 cycles à 4 tétraèdres TO<sub>4</sub> (single four ring ou S4R), de 4 cycles à 6 tétraèdres (S6R) et de 4 cycles de 12 tétraèdres (S12R). La supercage constitue l'unité de base de la microporosité de la charpente de type faujasite. Elle peut s'inscrire dans une sphère d'environ 13 Å de diamètre et communique avec ses voisines par l'intermédiaire de fenêtres circulaires, formées de cycles à 12 tétraèdres (S12R) de 7,4 Å de diamètre.

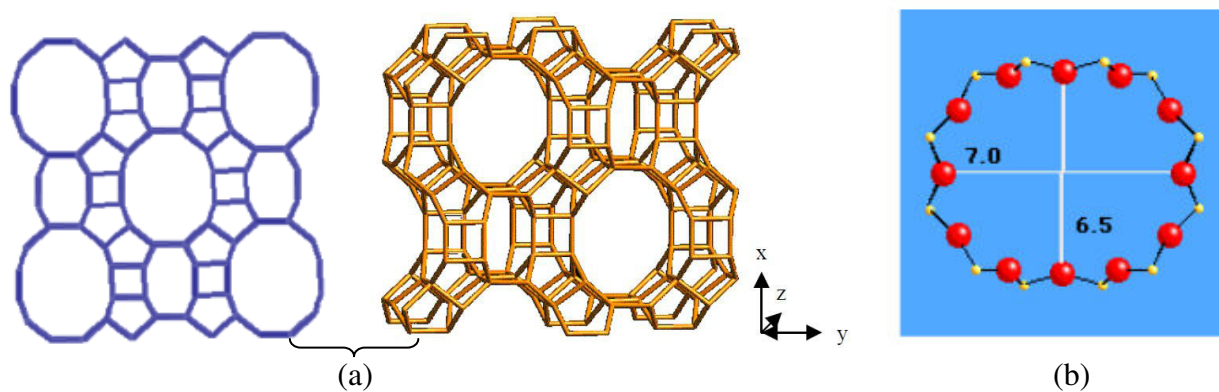
La **FAU** ainsi décrite présente une structure cubique à faces centrées (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ), dont la maille élémentaire, contenant huit supercages, comprend 192 tétraèdres TO<sub>4</sub>. Son paramètre de maille,  $a$ , augmente avec le nombre d'atomes d'aluminium de la charpente et est généralement compris entre 24 et 26 Å.

Pour les **FAU** de type Y, dans notre cas NaY car les cations de compensation sont des ions sodium (Na<sup>+</sup>), le rapport molaire Si/Al de la charpente est compris entre 1,5 et 3. Pour les faujasites de type EMC-1 (Elf Mulhouse Chemistry 1), le rapport molaire de la charpente Si/Al est compris entre 3 et 4.

Dans les conditions de synthèse habituelles sans agent structurant, il est impossible de former des zéolithes Y présentant un rapport molaire Si/Al supérieur à 3, à moins d'effectuer un traitement de désalumination. C'est le cas par exemple de la zéolithe commerciale USY de rapport Si/Al = 7. En 1990, Delprato *et al.* ont directement obtenu des Faujasites plus siliciques (Si/Al compris entre 3 et 4) en introduisant des éthers-couronnes comme agent structurants organiques [38]. C'est le cas de la zéolithe EMC-1, de symétrie cubique identique à celle des zéolithes X et Y, synthétisée à partir du 15-crown-5 comme agent structurant et présentant des cristaux de morphologie bi-pyramidale habituelle.

### 1.4.3. La zéolithe mordénite de type structural MOR

La mordénite **MOR**, de formule générale  $M^{z+}_{n/z} [(AlO_2)_n (SiO_2)_{48-n}] \cdot y H_2O$ , est une zéolithe qui existe sous forme naturelle et synthétique, elle est fortement utilisée comme catalyseur et matériau absorbant [39]. Elle possède un réseau poreux constitué par des canaux unidirectionnels rectilignes (Figure 1-6-a). Le canal principal est parallèle à l'axe [001] et est constitué par 12 tétraèdres, ses dimensions sont 7,0 x 6,5 Å<sup>2</sup> (Figure 1-6-b).



**Figure 1-6 :** (a) Représentation de la porosité de la mordenite selon l'axe [001], (b) Cycle à 12 atomes d'oxygène de la mordenite suivant l'axe [001]<sup>[6]</sup>.

Le rapport molaire Si/Al d'une **MOR** synthétique varie de 5 à 100 selon la composition chimique du milieu réactionnel et selon le type de post-traitement<sup>[40,41]</sup>. Ce rapport Si/Al élevé confère à la **MOR**, des propriétés de résistance chimique importante. Tanno a étudié la résistance face aux acides, aux bases ainsi que la résistance thermique d'une **MOR** dont le rapport Si/Al est élevé (valeur de 67)<sup>[42]</sup>. Cette zéolithe a été synthétisée la première fois par Barrer en 1948<sup>[43]</sup>. En 1990, la première membrane minérale à base de **MOR** (support membranaire plan constitué de silice et d'alumine) a été élaborée par Suzuki et al. en utilisant la méthode de synthèse hydrothermale in-situ<sup>[44]</sup>. La forme des cristaux de zéolithes évolue selon le mode de synthèse et des post-traitements. Généralement, les cristaux de **MOR** se présentent sous forme de prismes, leur taille pouvant varier de 2 à 20  $\mu\text{m}$ .

## 2. La zéolithisation de supports

### 2.1. Les objets zéolithiques (films et membranes) : généralités

La structure microporeuse uniforme, la stabilité thermique élevée, la résistance mécanique et l'inertie envers la plupart des environnements chimiques sont les principales particularités des films et membranes zéolithiques. Pour distinguer entre film et membrane zéolithique, Thomas Bein<sup>[45]</sup> a proposé de définir le film comme étant le résultat de l'intercroissance d'une phase zéolithique dense et continue sur un support. Les membranes sont, par ailleurs, des films formés sur des supports poreux généralement assurant la séparation entre deux milieux et donc performants pour des séparations chimiques. Grâce aux propriétés précédemment citées, les films et membranes zéolithiques sont demandés pour de nombreuses applications. Les films zéolithiques sont très utilisés en catalyse<sup>[46]</sup>, dans des applications exigeant des matériaux à faibles constantes diélectriques<sup>[47]</sup> (e.g. l'informatique,



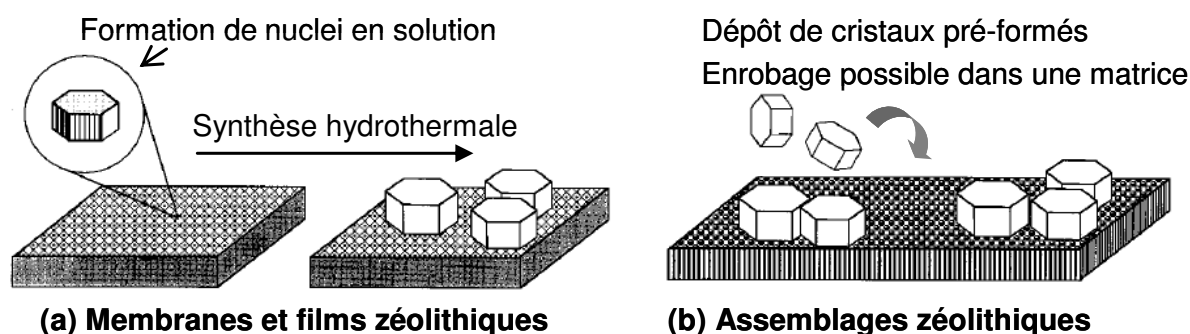
l'électronique...) ... . Alors que, les principales applications des membranes sont la séparation <sup>[48]</sup>, la pervaporation <sup>[49]</sup> et l'osmose inverse <sup>[50]</sup>.

Les procédés de séparation sont largement utilisés dans l'industrie pour résoudre les problèmes des transformations chimiques qui sont souvent incomplètes. La technique membranaire est l'une des méthodes de séparation la plus attractive en raison de son faible coût et d'une sélectivité élevée. Les membranes zéolithiques ont gagné une attention considérable au cours de la dernière décennie. Des informations détaillées peuvent être trouvées dans la littérature actuelle et dans plusieurs études critiques portant sur le sujet des membranes zéolithiques.

Depuis les années 1990, des efforts conséquents ont été déployés pour développer la synthèse et les applications des membranes zéolithiques. L'un des problèmes majeurs dans la préparation de membranes zéolithiques est l'élimination complète des trous ou des fissures, en particulier dans des conditions de cycles thermiques sévères <sup>[51]</sup>.

Les revêtements zéolithiques peuvent être élaborés selon deux grandes méthodes représentées sur la Figure 1-7. En effet, les membranes et les films zéolithiques sont des matériaux résultants de la croissance directe de zéolithes à la surface de substrats respectivement poreux et non poreux. Les substrats sont plongés dans un gel ou une solution précurseur de zéolithe : des nuclei se forment en solution aux abords de la surface à recouvrir puis la croissance cristalline a lieu dans des conditions hydrothermales. Cette méthode de zéolithisation simple et efficace sera décrite plus en détail par la suite (paragraphe 2.2.1.).

Une autre façon de zéolithiser des supports consiste à assembler à leur surface des cristaux zéolithiques pré-formés (Figure 1-7b). Pour cela, différentes interactions (covalentes, ioniques ou moléculaires) sont mises en jeu entre les solides microporeux et le substrat. Afin d'optimiser l'accrochage, la surface et/ou la zéolithe requièrent une étape de fonctionnalisation et/ou divers traitements supplémentaires. C'est pourquoi cette méthode d'élaboration n'a pas été retenue pour les travaux de thèse et les assemblages zéolithiques ne seront pas décrits en détail dans cette étude bibliographique. Cependant, une revue intéressante publiée en 2008 par Zhou *et al.* <sup>[52]</sup> répertorie et illustre les différentes liaisons responsables de l'accrochage de cristaux zéolithiques sur des surfaces.



**Figure 1-7 :** Méthodes d'élaboration (a) des membranes et films zéolithiques et (b) des assemblages zéolithiques, d'après T. Bein <sup>[45]</sup>.

## 2.2. Méthodes de synthèse des films et couches zéolithiques

Plusieurs méthodes ont été développées pour la préparation de films zéolithiques. Dans la plupart des cas, celles-ci peuvent être résumées en deux étapes <sup>[53]</sup>.

- un prétraitement des supports,

- un développement d'une stratégie de synthèse de film ou couche zéolithique continu

- Le prétraitement du support consiste en l'amélioration de la compatibilité entre le film et le matériau zéolithique dans le but d'améliorer la performance des films préparés (comme par exemple éviter les craquelures). Les traitements du support les plus utilisés sont : les traitements chimique et / ou physique pour augmenter la rugosité de la surface ce qui a pour conséquence d'augmenter les points d'ancrage des particules et de favoriser l'affinité avec la zéolithe, l'accrochage des germes de zéolithes à la surface du support par interactions électrostatiques <sup>[54]</sup>, « dip-coating » <sup>[55]</sup> ....

- Les différentes stratégies de synthèse utilisées pour la préparation de membranes zéolithiques sont résumées dans Figure 1-8. Le plus souvent, les études se sont concentrées sur la synthèse de couches minces continues sur un support poreux qui assure la résistance mécanique.



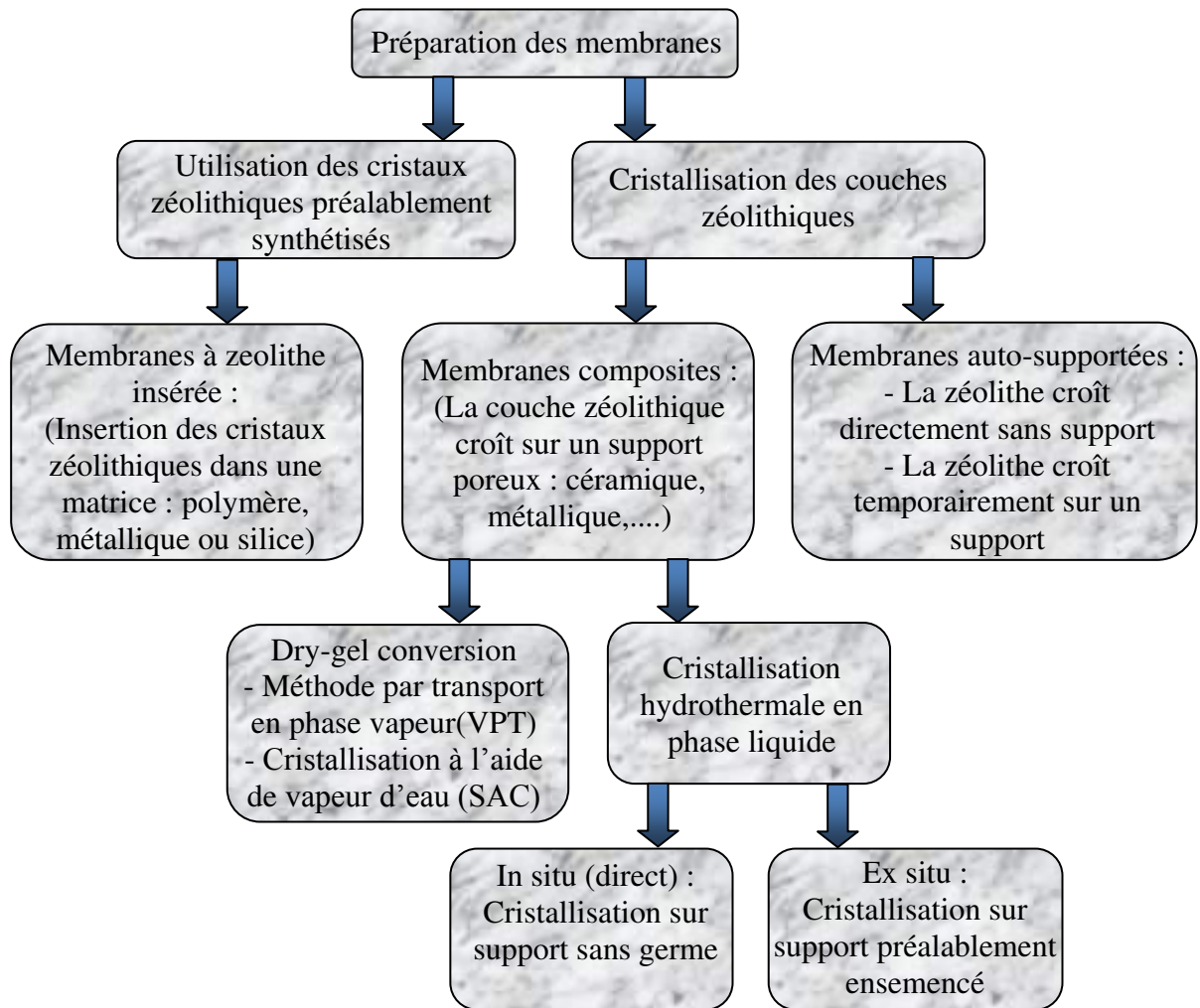
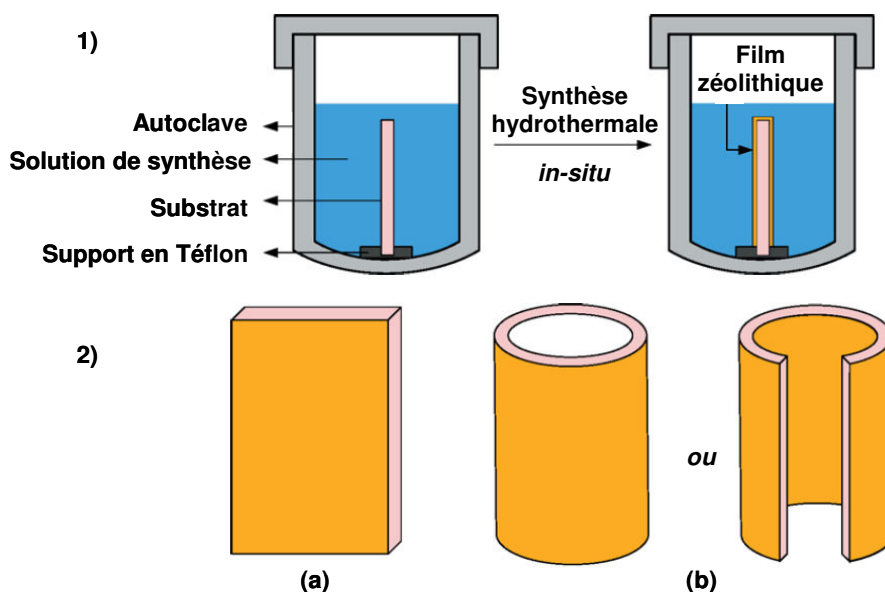


Figure 1-8 : Stratégies de synthèses des membranes zéolithiques <sup>[33]</sup>.

### 2.2.1. Méthode de synthèse in-situ

La méthode de synthèse *in-situ* consiste à immerger directement le substrat à zéolithiser dans une solution (ou un gel) précurseur de synthèse avant de soumettre l'ensemble à des conditions hydrothermales. Depuis les premiers travaux de Suzuki *et al.* <sup>[56]</sup> sur les membranes zéolithiques, cette méthode de synthèse reste la plus utilisée en raison de ses nombreux avantages. En effet, réalisé en une étape, le protocole de synthèse est simple, rapide et permet de zéolithiser des substrats de formes plus ou moins complexes ainsi que des surfaces confinées (Figure 1-9). Il a également été remarqué que les membranes synthétisées par voie hydrothermale *in-situ* présentent une épaisseur supérieure à 7  $\mu\text{m}$  <sup>[57]</sup>.



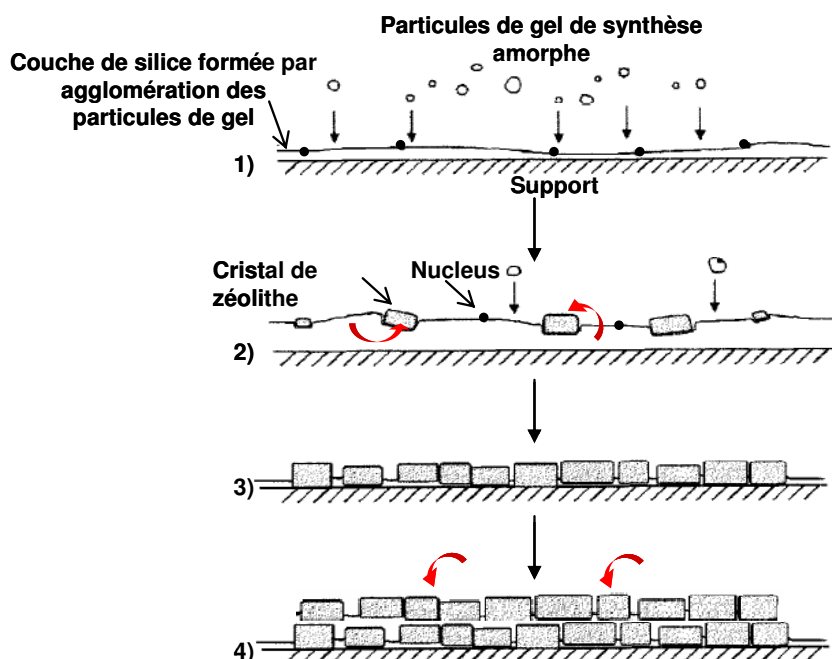
**Figure 1-9** : Schémas représentant 1) la méthode de synthèse *in-situ* et 2) différentes formes de substrats zéolithisables par la méthode *in-situ* : (a) surfaces planes, (b) surfaces internes et/ou externes de substrats tubulaires ou de canaux étroits, d'après Cai et al. <sup>[58]</sup>.

La plupart des études menées sur les films zéolithiques synthétisés par voie hydrothermale *in-situ* traite de l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques finales du film. La composition chimique de la solution précurseur (alcalinité, dilution), la température et la durée du traitement hydrothermal, ainsi que la position du substrat au sein de l'autoclave sont autant de paramètres qui peuvent influencer la cristallinité, la continuité, l'homogénéité et l'orientation du film <sup>[59,60]</sup>. Ainsi, Dong *et al.* <sup>[61]</sup> ont montré que seul un support poreux en alumine  $\alpha$  incliné à  $15^\circ$  dans la chemise de l'autoclave permet d'obtenir une membrane de zéolithe P (**GIS**) continue. En revanche, lorsque le substrat est placé verticalement, peu de nuclei sont présents à sa surface, qu'ils soient formés en phase liquide puis accrochés sur le support ou que la nucléation ait lieu directement en surface. Il en résulte un dépôt de quelques cristaux isolés. Dans le cas où le substrat est placé horizontalement, un dépôt de gel d'aluminosilicate provenant de la gravitation du gel précurseur modifie la chimie de surface du support et empêche la cristallisation d'avoir lieu.

Différents mécanismes de synthèse ont été proposés pour expliquer la formation *in-situ* des films et des membranes zéolithiques supportées. Myatt *et al.* <sup>[62]</sup> ont en effet étudié la formation d'un film de zéolithe A (**LTA**) déposé sur les parois des bouteilles en polypropylène utilisées pour la synthèse et ont conclu en un processus en deux étapes. Tout d'abord, les particules d'aluminosilicate amorphe ou les germes zéolithiques formés en phase liquide se fixent à la surface du support, puis la croissance cristalline a lieu dans un second temps, diminuant les espaces inter-grains et formant ainsi un film zéolithique. Au début de la synthèse

d'un film de type **MFI**, Jansen *et al.* <sup>[63]</sup> ont par ailleurs observé la formation d'une couche de gel de silice amorphe à la surface du substrat placé horizontalement. C'est à l'interface entre le gel et la solution de synthèse qu'a lieu la nucléation et qu'apparaissent les premiers cristaux. En puisant les réactifs nécessaires à la croissance cristalline dans la couche de gel, les cristaux zéolithiques atteignent 1  $\mu\text{m}$  et forment un film recouvrant 98 % de la surface. Lorsque les cristaux entrent en contact avec le substrat, leur adhésion a lieu par voie chimique (condensation des silanols de la zéolithe avec ceux du substrat) ou par voie physique (présence de défauts microscopique à la surface du substrat).

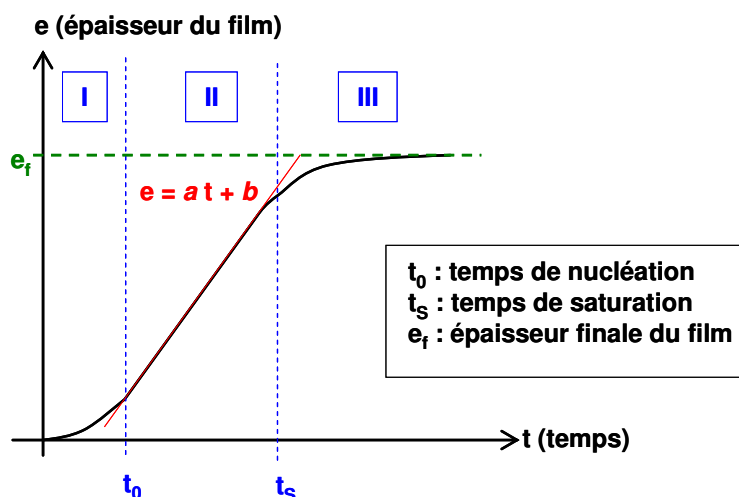
La Figure 1-10 illustre le mécanisme de formation des films zéolithiques qui vient d'être décrit. Aucun des deux mécanismes présentés ici ne semble prédominer sur l'autre et il est probable que la formation des films zéolithiques dépende fortement des conditions de synthèse utilisées et soit le résultat d'une combinaison de plusieurs mécanismes simultanés <sup>[64,65]</sup>.



**Figure 1-10** : Schéma représentant le mécanisme de formation des films zéolithiques selon Jansen et co-auteurs <sup>[63,66]</sup>. 1) Une couche de silice amorphe est déposée sur le substrat à zéolithiser et des nucléi se forment à l'interface couche de gel / solution précurseur, 2) la croissance des cristaux a lieu par consommation de la couche de gel, 3) les cristaux consomment la totalité du gel jusqu'à entrer en contact avec le substrat et s'y accrochent par voie chimique ou physique et 4) si la synthèse continue, les réactifs présents dans la solution précurseur permettent la formation d'une seconde couche de cristaux zéolithiques.

La cinétique de formation des films de zéolithes Y (**FAU**) et Silicalite-1 (**MFI**) sur des feuilles de cuivre a par ailleurs été décrite par Valtchev *et al.* <sup>[67]</sup>. La cinétique de croissance des films représentée sur la Figure 1-11 a une allure identique à celle des zéolithes synthétisées en poudre et se caractérise par trois zones distinctes. La **zone I** correspond à la nucléation en surface

du substrat vierge ainsi qu'à la croissance de ces nuclei jusqu'à atteindre une taille observable expérimentalement. Cette zone est définie par la durée de nucléation  $t_0$  qui dépend fortement des conditions de synthèse telles que la composition du gel précurseur, la température et l'état de surface du substrat. En effet, les nuclei sont répartis de façon homogène à la surface des supports, excepté dans les zones où sont concentrées des "imperfections" texturales ou chimiques. C'est pourquoi la plupart des travaux portant sur la synthèse de films zéolithiques débute par un pré-traitement des supports, dans le but de multiplier les points d'ancrage des particules primaires et de favoriser l'affinité avec la zéolithe. Dans la **zone II** de la courbe cinétique, l'épaisseur du film peut s'écrire par une équation linéaire en fonction du temps. En effet, les nucléi précédemment formés entament une croissance régulière définissant une vitesse de dépôt constante. Enfin, le temps de saturation ( $t_s$ ) est atteint lorsque tous les réactifs présents dans le gel précurseur ont été consommés : il s'agit alors de la **zone III**. Un équilibre s'y établit entre la formation des cristaux et leur dissolution à la surface du film, déterminant ainsi l'épaisseur finale du matériau ( $e_f$ ).



**Figure 1-11** : Cinétique de formation des films zéolithiques de type **FAU** et **MFI** sur des feuilles de cuivre, d'après Valtchev et al.<sup>[67]</sup>.

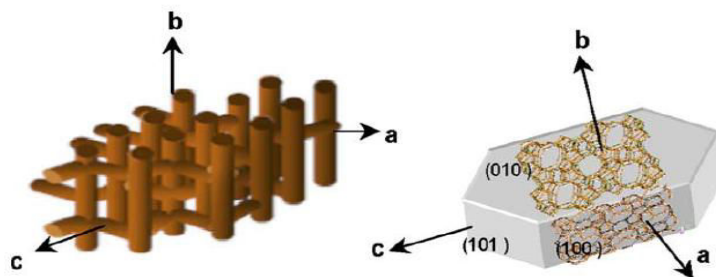
Le principal inconvénient de la méthode de synthèse *in-situ* réside dans la difficulté à contrôler certaines caractéristiques du film telles que l'épaisseur et l'orientation. La sensibilité des substrats face aux conditions de synthèse pose notamment problème, d'autant qu'elle est différente pour chaque système étudié. Pour y remédier, Tsapatsis et co-auteurs ont développé une méthode de synthèse indirecte, dite par ensemencement et croissance secondaire <sup>[55,68,69,70]</sup>. Cette méthode de synthèse est décrite en détail dans le paragraphe suivant et permet d'assurer une meilleure reproductibilité des résultats, facilitant ainsi l'application de la méthode de synthèse à l'échelle industrielle.

### 2.2.2. Méthode de synthèse par ensemencement et croissance secondaire

La méthode de synthèse des films zéolithiques par ensemencement et croissance secondaire consiste à découpler les étapes de nucléation et de croissance des cristaux, ce qui permet de contrôler plus facilement les propriétés des matériaux ainsi formés. Dans un premier temps, le substrat est recouvert de germes nanométriques, puis le substrat ensemencé est immergé dans une solution ou un gel de synthèse avant d'être soumis à un traitement hydrothermal. Bien qu'une étape supplémentaire d'ensemencement des supports soit nécessaire, la méthode est globalement intéressante car l'étape de croissance est moins sensible aux conditions de synthèse que la méthode *in-situ*. De manière générale, les films zéolithiques synthétisés par cette voie indirecte sont homogènes, continus et présentent peu de défauts ainsi qu'une faible rugosité de surface. Des membranes zéolithiques orientées particulièrement intéressantes pour leurs propriétés séparatives ont été également synthétisées grâce à la méthode décrite ici [71,72]. En effet, dans le cas de la zéolithe de type **MFI**, le cristal est anisotrope et l'arrangement des canaux par rapport à la surface du support influence les résultats d'adsorption des matériaux (Figure 1-12). Des membranes de type **MFI** présentant une orientation préférentielle selon l'axe a, b, c (ou avec l'axe c orienté de 34 ° par rapport à la surface) ont ainsi été synthétisées [73,74,75,76]. Pour expliquer la croissance orientée des cristaux, Gouzinis *et al.* [76] ont démontré l'absence d'étape de nucléation supplémentaire lors de la croissance secondaire. En effet, dès lors que les supports ensemencés sont en contact avec la solution de synthèse, la croissance des germes débute et progresse dans la direction surface - solution. Les mêmes auteurs ont remarqué qu'une étape de nucléation avait tout de même lieu lorsque la couche de germes est calcinée avant l'étape de croissance. Sans temps d'induction dû à la formation des nuclei, les réactifs sont consommés de façon régulière. Il est d'ailleurs possible de synthétiser des films zéolithiques à partir d'une solution de synthèse secondaire sans agent structurant organique [77], ce qui affranchit le procédé d'une étape de calcination à l'origine de l'apparition de fissures dans le film synthétisé.

La croissance cristalline est donc bien contrôlée par les germes et la maîtrise de leur taille et de leur dépôt est primordiale pour obtenir un film aux caractéristiques recherchées. En effet, si l'ensemencement peut parfois permettre de diminuer l'influence chimique et mécanique du substrat [78], il peut aussi fortement orienter la phase cristalline obtenue. Suivant le type structural des nanocristaux zéolithiques utilisés pour ensemencer les substrats, une solution de croissance de même composition chimique peut ainsi aboutir à différentes phases cristallines [79,80]. La taille des germes et leur dépôt en mono- ou bi-couche sur le substrat sont autant de paramètres

importants qui influencent à la fois l'épaisseur et l'orientation des films de Silicalite-1, comme l'ont montré Hedlund *et al.* [81,82].



**Figure 1-12 :** Axes cristallographiques et organisation schématique de la porosité au sein d'un cristal de zéolithe de type MFI [73,74].

Par ailleurs, il a été prouvé que l'étape de croissance secondaire peut être aussi réalisée par micro-onde [83]. Cette méthode de synthèse a déjà fait ses preuves pour l'obtention de zéolithes sous forme de poudre et permet de réduire considérablement les durées de traitement [84]. Appliquée aux revêtements zéolithiques, elle a par exemple permis la formation de membranes orientées de Silicalite-1 sur des supports poreux d'alumine  $\alpha$  avec des durées de synthèses réduites jusqu'à 30 minutes [85].

### 2.3. Zéolithisation de supports en alumine $\alpha$

Aujourd'hui, les recherches et les développements des membranes céramiques connaissent une croissance considérable et une grande diversité d'applications potentielles. Ces supports offrent plusieurs avantages par rapport à leurs homologues organiques, tels que : la meilleure résistance mécanique, la résistance aux milieux acides ou basiques, une excellente stabilité thermique et chimique, une distribution étroite de la taille des pores. Par conséquent, beaucoup de recherches ont porté sur le développement de nouvelles membranes minérales dans la dernière décennie. Le développement des membranes céramiques de base minérale peut conduire à une révolution technologique qui ajouterait une grande valeur économique pour les minéraux naturels qui existaient largement dans le monde, mais dont beaucoup ne sont pas encore bien utilisés.

La grande majorité de membranes zéolithiques rapportées dans la bibliographie sont synthétisées sur un support poreux en alumine qui leur confère la résistance mécanique nécessaire pour leurs applications. La couche zéolithique sur le support doit être idéalement la plus mince possible pour permettre des perméances élevées.

### **2.3.1. Les supports en alumine**

Les membranes zéolithiques sont habituellement synthétisées sur un support constitué d'un matériau mécaniquement résistant, bien que des membranes autosupportées aient été également préparées [51]. Des supports avec différentes géométries, compositions chimiques et structures physiques ont été utilisés pour synthétiser des membranes zéolithiques [86]. La composition chimique des supports est variable : des membranes en céramique (oxyde de titane d'alumine et par exemple, zirconia, mullite), de carbone, en verre ou d'acier inoxydable ont été utilisées [87,88,89,90,91,92,93]. Quelques exemples typiques de supports en alumine et leurs fournisseurs sont listés dans le Tableau 1-2.

Les supports poreux en alumine présentent souvent une structure asymétrique, c'est-à-dire qu'ils sont constitués d'une série de couches dont la taille de pore se réduit progressivement, afin d'offrir une couche finale supportée présentant les plus petites tailles de pores, mais d'une épaisseur fine. Cette couche superficielle doit être également exempte de défauts. Divers types de supports ont été employés pour la synthèse des membranes zéolithiques supportées, dont la forme, la composition chimique, la structure poreuse (taille, porosité de pore), micro- et macrostructure et le prétraitement peuvent influencer considérablement la structure et donc la performance finale. Les géométries planes ou tubulaires en alumine sont les plus utilisées pour déposer de couches de zéolithe. La synthèse de la couche de zéolithe dans un support tubulaire est de préférence effectuée dans la partie intérieure du tube pour protéger la couche zéolithique contre le dégât matériel [87].

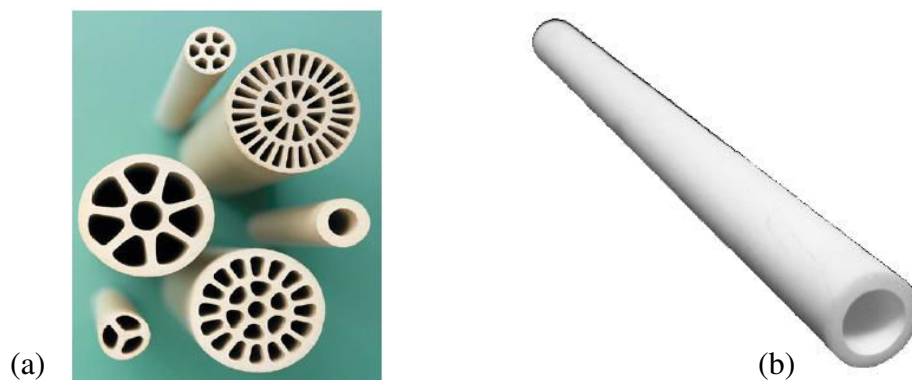
Parmi les céramiques poreuses, comme nous avons déjà mentionné, l'alumine- $\alpha$  a été étudiée intensivement et il existe une grande connaissance sur la synthèse de membranes zéolithiques sur ces supports. Le principal inconvénient de ces supports est sa problématique d'étanchéité sur les parties métalliques des modules [94], surtout à haute température.

Les supports tubulaires et multicanaux en alumine (Figure 1-13) sont plus résistants que les disques et ont des plus grandes surfaces perméables. De plus, ils offrent des rapports surface de membrane/surface des joints beaucoup plus élevés, permettant ainsi une réduction des coûts d'étanchéité.



**Tableau 1-2 :** Fournisseurs de supports inorganiques poreux mentionnés dans la bibliographie des membranes zéolithiques [95].

Fournisseur de supports	Alumine	Forme de support	Tailles typiques de pores (nm)
Pall-Exehia (USA)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tube Tube	200, 800 5
Inocermic GmbH (Allemagne)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tube Disque Tube	60, 100, 1900, 3000 60, 1800 5, 60
Poco Graphite (USA)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tube	700
Sulzer Chem Tech LTD (Switzerland)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tube Tube	200 5
GKN Sinter Metals Filters GmbH (Allemagne)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Disque Tube	100, 200 100, 200
NOK Corp. (Japan)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tube	120-150, 150-170
Nikkato Corp. (Japan)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tube	1300
Technologies d'or (USA)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tube	200
US Filters (USA)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tube	100



**Figure 1-13 :** Présentation des géométries commerciales : a)- multicanaux, b)- tubulaires

### 2.3.2. Optimisation du dépôt zéolithique sur les supports en alumine

Plusieurs méthodes de préparation de membranes zéolithiques ont été développées : la méthode d'imprégnation à sec, la synthèse hydrothermale (ou méthode sol-gel) directe (sans ensemencement) avec ou sans agent structurant et la synthèse hydrothermale par ensemencement.



### - Synthèse hydrothermale in-situ ou directe

La conception de membrane zéolithique requiert le développement d'une couche continue, sans défaut <sup>[96]</sup>, de sorte que le transport, de phase gazeuse ou liquide, ait lieu à travers les pores de la zéolithe. Les membranes de zéolithes sont habituellement préparées par synthèse hydrothermale « *in-situ* » sur des supports membranaires poreux. Cette synthèse est proche de celle utilisée pour la poudre de zéolithe. Ce procédé assure l'élaboration d'un polymère inorganique par des réactions chimiques simples telles que l'hydrolyse et la condensation. Cette réaction s'effectue à partir d'alcoolate de formule  $M(OR)_n$ , où M est un métal tel que le silicium par exemple. L'hydrolyse doit être contrôlée pour éviter la précipitation des oxydes de métal.

Le gel contient généralement de l'eau, des composés siliciques et aluminiques, un agent minéralisant (NaOH, KOH,  $NH_4F$ ,...), et parfois un agent organique structurant tel que l'hydroxyde de tétraéthylammonium <sup>[97,98,99,100]</sup>, le bromure de tétraéthylammonium <sup>[101]</sup>.

Les supports sont immergés dans le gel précurseur de zéolithe, et l'ensemble, dans un autoclave. Ce dernier est communément placé dans une étuve entre 80 et 230 °C, selon la zéolithe à synthétiser, pendant plusieurs heures voire quelques jours <sup>[96]</sup>. Il est important de noter que lorsqu'un agent structurant est utilisé, la membrane sans défaut peut-être imperméable à la fin de la synthèse. Cette imperméabilité est due à la présence de l'agent structurant à l'intérieur des pores de la membrane. La membrane sera prête pour la perméation après l'élimination de l'agent structurant suite à une calcination.

Les avantages majeurs de cette procédure de synthèse sont :

- la simplicité,
- la suppression facile de défauts par croissance d'une couche plus épaisse de zéolithe, ou d'une deuxième couche de zéolithe de nature identique ou différente à la première couche. Chaque nouvelle couche de cristaux couvre d'éventuels défauts présents dans la couche précédente <sup>[102]</sup>.

Avec la méthode *in-situ*, la cristallisation présente toutefois deux inconvénients :

- les membranes obtenues montrent une orientation aléatoire des cristaux, ce qui provoque une diminution de la perméabilité de la membrane <sup>[102]</sup>.
- un excès de réactifs est utilisé lors de la synthèse.

De nombreuses synthèses de membranes **MOR**, **MFI** et **FAU** ont été réalisées sans agent structurant, sur différents types de supports : support tubulaire en mullite <sup>[103,104]</sup>, support en alumine <sup>[105,106,107,108]</sup>.

**- Synthèse hydrothermale ex-situ ou nucléation secondaire**

A ce jour, l'approche la plus efficace pour le contrôle de la formation d'une membrane implique la séparation des processus de nucléation des cristaux de leur croissance.

Comme la concentration nécessaire pour la croissance secondaire est plus faible que celle requise pour la nucléation, la nucléation secondaire est fortement diminuée et la quasi totalité de la croissance cristalline s'effectue sur des germes existants. La vérification de la composition et de la concentration de la solution de croissance secondaire permet d'éviter la cristallisation de phases zéolithique non désirées et la dissolution du support. Dans cette configuration, le contrôle de la proportion et de la direction de croissance des cristaux est possible [96]. L'ensemencement du support conduit à une reproductibilité élevée lors de la synthèse de membranes zéolithiques [109,110].

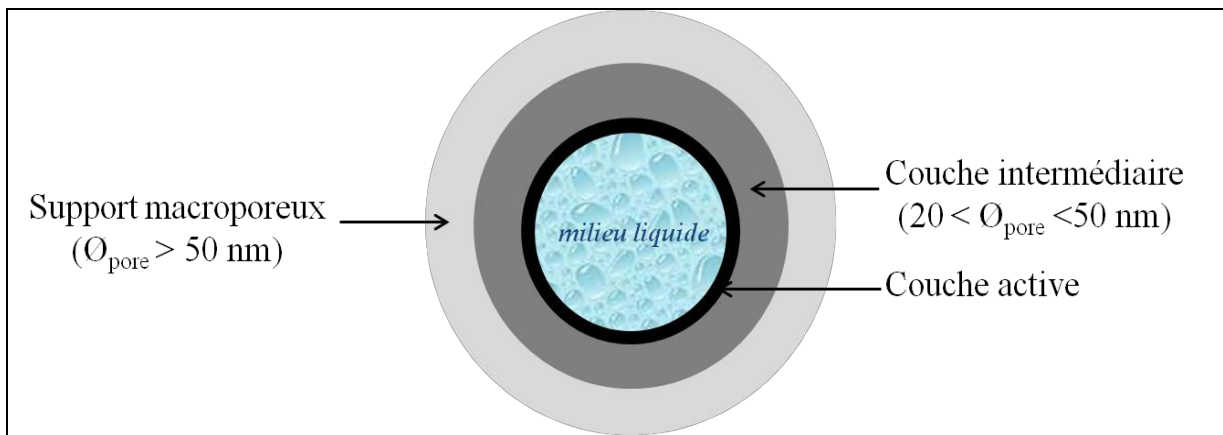
La procédure usuelle consiste à déposer les cristaux de zéolithe sur un support poreux existant, qui confère la force mécanique nécessaire et permet le développement de structures importantes. Cette étape d'ensemencement permet d'obtenir une membrane plus dense et par conséquent une membrane ayant un meilleur rendement de séparation [111,112,113].

Les cristaux de zéolithe peuvent être soit déposés aléatoirement ou soit disposés suivant une orientation préférentielle [114] sous forme d'une fine couche à la surface du support poreux. Il existe plusieurs méthodes pour le revêtement du gel sur le support membranaire [102]: Le dip-coating : correspond littéralement en français à « trempage-retrait », (Ce procédé consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde), le slip-casting (correspond à la coulée du gel dans un moule), le revêtement par spray, l'enduction centrifuge (Spin coating) et le dépôt sous vide.

Comme illustré sur la Figure 1-14, les membranes zéolithiques ont, dans la plupart des cas, une structure composite et asymétrique avec au moins deux ou trois niveaux différents de porosité. Les membranes tubulaires sont constituées de plusieurs couches :

- la première couche ou « couche active » correspond à la zéolithe utilisée. Dans notre cas, il est en contact avec un milieu liquide tel que l'eau.
- une couche intermédiaire, le plus souvent, mésoporeuse ( $20 < \varnothing_{\text{pore}} < 50$  nm) : la porosité est plus importante ainsi que le diamètre des pores. Cette couche assure la résistance mécanique de la membrane. Elle est constituée principalement d'alumine.
- un support macroporeux ( $\varnothing_{\text{pore}} > 50$  nm) : la porosité est plus élevée que celle de la couche intermédiaire et le diamètre des pores évolue de la même manière. En ce qui concerne les membranes planes, celles-ci ne possèdent pas de support macroporeux,

contrairement aux membranes à géométrie tubulaires. Le support est principalement, constitué d'alumine.



**Figure 1-14 :** Schéma d'une coupe transversale d'une membrane tubulaire.

Durant cette thèse, nous nous sommes consacrés à la synthèse de films zéolithiques minces mono et bicouche sur des supports en alumine sous forme de plaque ou de tubes asymétriques, dans le cas des tubes le film mince de zéolithe est considéré comme une membrane de filtration.

Le Tableau 1-3 présente tous les travaux de la zéolithisation de supports en alumine et il apparaît que la zéolithe la plus étudiée pour la formation de membranes zéolithiques supportées par des substrats poreux en alumine  $\alpha$  est la **MFI** car c'est une zéolithe stable obtenue sur un large domaine de concentration du gel/solution de synthèse de départ.

**Tableau 1-3** : zéolithisation de supports en alumine.

Supports	Zéolithes (Type structural)	Méthode de synthèse	Épaisseur du film	Application	Référence
Alumine $\alpha$ Poreuse	ZSM-5 (MFI)	Dépôt du gel précurseur par dip-coating. Synthèse par VPT <sup>(a)</sup> . DGC <sup>(a)</sup>	3 $\mu\text{m}$	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	Dong <i>et al.</i> [115]
Alumine $\alpha$ Poreuse (Disque)	Silicalite-1 (MFI) <sup>(b)</sup>	Dépôt du gel précurseur par dip-coating. Synthèse par SAC <sup>(a)</sup> . DGC <sup>(a)</sup>	20 $\mu\text{m}$ , dont 10 $\mu\text{m}$ correspondent à la zéolithe incluse dans la porosité du substrat <sup>(c)</sup> .	Perméation de gaz	Alfaro <i>et al.</i> [116] Matsufuji <i>et al.</i> [117]
Alumine $\alpha$ Poreuse	Mordénite (MOR)	Dépôt du gel précurseur par dip-coating et synthèse par VPT <sup>(a)</sup> . La solidité de la membrane dépend du taux d'alcalinité du gel. DGC <sup>(a)</sup>	10 $\mu\text{m}$ , dont 7 $\mu\text{m}$ correspondent à la zéolithe incluse dans la porosité du substrat <sup>(c)</sup> .	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	Nishiyama <i>et al.</i> [118]
Alumine $\alpha$ Poreuse (Tube)	NaA (LTA)	Synthèse hydrothermale avec ensemencement et croissance secondaire <sup>(d)</sup>	3 $\mu\text{m}$	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	Zhang <i>et al.</i> [119]
Alumine $\alpha$ Poreuse (Tube)	H-ZSM-5 (MFI)	Synthèse hydrothermale directe	120 $\mu\text{m}$	catalyse	De la Iglesia <i>et al.</i> [120]

(a) VPT : Vapour-Phase Transport. SAC : Steam-Assisted Crystallisation. DGC : Dry Gel Conversion.

(b) Lorsque le support est composé d'aluminium, la zéolithe ZSM-5 est préférentiellement obtenue du fait de l'incorporation d'atomes d'aluminium au sein de la charpente zéolithique. D'après les auteurs, ce phénomène est moins important lors d'une synthèse par Dry Gel Conversion que par voie hydrothermale conventionnelle.

(c) Comme le gel précurseur est déposé par dip-coating sur un substrat poreux avant d'être séché, une partie du gel est introduite dans la porosité du support en alumine  $\alpha$ . Par conséquent, lors de la synthèse hydrothermale, il y a à la fois cristallisation du gel sec présent en surface, mais aussi celui « piégé » au sein de la macroporosité du support. Lorsque Alfaro *et al.* parlent par exemple d'un film de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la couche surfacique ne représente que 10  $\mu\text{m}$ .

(d) Une suspension de nanocristaux de zéolithe A est préalablement préparée, puis la surface interne des tubes poreux d'alumine  $\alpha$  estensemencée par « slip-casting ». Le substratensemencé est ensuite calciné puis la croissance de la zéolithe A a lieu par voie hydrothermale *in-situ*. La même méthode est utilisée pour la synthèse de la seconde couche zéolithique.

(e) *n.d.* : Donnée non disponible

Alumine $\alpha$ Poreuse	Analcite ( <b>ANA</b> ) Mordénite ( <b>MOR</b> ) Silicalite-1 ( <b>MFI</b> ) Ferrierite ( <b>FER</b> )	Dépôt du gel précurseur par dip-coating <sup>(f)</sup> . Synthèse par VPT <sup>(a)</sup> . DGC <sup>(a)</sup>	<b>FER</b> : 15 $\mu\text{m}$ , dont 10 $\mu\text{m}$ correspondent à la zéolithe incluse dans la porosité du substrat <sup>(g)</sup> .	Pervaporation	Nishiyama <i>et al.</i> [121]
Alumine $\alpha$ Poreuse	ZSM-5 ( <b>MFI</b> )	Dépôt du gel précurseur par dip-coating. Synthèse par VPT <sup>(a)</sup> . DGC <sup>(a)</sup>	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	Kikuchi <i>et al.</i> [122]
Alumine $\alpha$ poreuse (Tube)	ZSM-5 ( <b>MFI</b> )	Cristallisation <i>in-situ</i>	3 $\mu\text{m}$	Dessalement	Li <i>et al.</i> [123]
Alumine $\alpha$ (Plaquette)	Y ( <b>FAU</b> )	Ensemencement puis croissance secondaire par voie hydrothermale	0,15-2,7 $\mu\text{m}$	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	Lassinantti <i>et al.</i> [108]
Alumine $\alpha$ et $\gamma$ poreuse (Tube)	X ( <b>FAU</b> )	Ensemencement puis croissance secondaire par voie hydrothermale	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	Pervaporation	Li <i>et al.</i> [124]
Alumine $\alpha$ (Tube)	X et Y ( <b>FAU</b> )	Synthèse hydrothermale avec ensemencement et croissance secondaire	10 $\mu\text{m}$	Séparation	Guillou <i>et al.</i> [125]
Alumine $\alpha$ Poreuse	Y ( <b>FAU</b> )	Dépôt du gel précurseur par dip-coating <sup>(f)</sup> . Synthèse par VPT <sup>(a)</sup>	40 $\mu\text{m}$	Séparation	Cheng <i>et al.</i> [126]

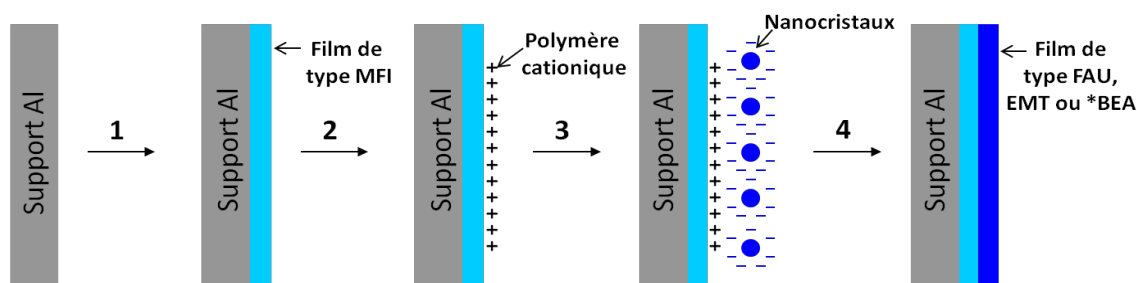
(f) Dans certains cas, pour minimiser son influence sur la synthèse zéolithique, le substrat poreux en alumine  $\alpha$  est préalablement recouvert d'une couche de silice amorphe avant l'étape de dip-coating. En effet, lorsque le gel précurseur sec est directement déposé sur le support, une dissolution partielle de celui-ci a lieu et l'aluminium du substrat rentre dans la charpente zéolithique. Ainsi, pour une même composition chimique de gel sec, la phase **FER** (ou **MFI**) est obtenue sur le substrat inerte en Téflon ou sur l'alumine recouverte de silice amorphe, tandis que la phase **ANA** (ou **MOR**) est observée sur l'alumine  $\alpha$  brute.

(g) Comme le gel précurseur est déposé par dip-coating sur un substrat poreux avant d'être séché, une partie du gel est introduit dans la porosité du support en alumine  $\alpha$ . Par conséquent, lors de la synthèse hydrothermale, il y a à la fois cristallisation du gel sec présent en surface, mais aussi celui « piégé » au sein de la macroporosité du support.

Alumine $\alpha$ poreuse (Disque)	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup> (FAU)	Synthèse hydrothermale avec ensemencement et croissance secondaire	2,5 $\mu\text{m}$	Perméation de gaz	Huang <i>et al.</i> <sup>[127]</sup>
Alumine $\alpha$ poreuse (Tube)	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup> (FAU)	Synthèse par micro-onde in situ	3 $\mu\text{m}$	Pervaporation	Zhu <i>et al.</i> <sup>[128]</sup>
Alumine $\alpha$ poreuse (Tube)	ZSM-5 (MFI)	Synthèse hydrothermale et en solution claire (TPA)	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	Séparation	Lai <i>et al.</i> <sup>[129]</sup>
Alumine poreuse	Y (FAU)	Self-Exchange process (photoresist coating), spin coating	1 $\mu\text{m}$	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	Lee <i>et al.</i> <sup>[130]</sup>
Alumine $\alpha$ (Disque)	L	Synthèse par ensemencement et croissance secondaire (dip coating)	2-7 $\mu\text{m}$	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	White <i>et al.</i> <sup>[131]</sup>
Alumine $\alpha$ (Disque)	Chabazite (CHA)	Synthèse hydrothermale	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	Pervaporation	Nouri <i>et al.</i> <sup>[132]</sup>
Alumine $\alpha$ (Disque)	NaA (LTA)	Synthèse par ensemencement et croissance secondaire	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	Séparation	Shirazian <i>et al.</i> <sup>[133]</sup>
Alumine $\alpha$ (Disque)	NaA (LTA)	Synthèse par ensemencement et croissance secondaire	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	Pervaporation	Shirazian <i>et al.</i> <sup>[134]</sup>
Alumine $\alpha$ poreuse (Tube)	Mordénite (MOR)	Synthèse hydrothermale (spin coating)	80-100 $\mu\text{m}$	Filtration	Chevereau <i>et al.</i> <sup>[135]</sup>
Alumine $\alpha$ (Disque)	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup> (MFI)	Synthèse hydrothermale (dip-coating)	1-2 $\mu\text{m}$	Séparation	Zhang <i>et al.</i> <sup>[136]</sup>
Alumine $\alpha$ poreuse	Y (FAU)	Synthèse par ensemencement et croissance secondaire (dip coating)	2-3 $\mu\text{m}$	Propriétés anti-bactériennes	Sabbani <i>et al.</i> <sup>[137]</sup>
Alumine $\alpha$ poreuse (Tube)	NaA (LTA)	Fonctionnalisation de support avec le 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) suivi d'une synthèse hydrothermale	2 $\mu\text{m}$	Pervaporation	Li <i>et al.</i> <sup>[138]</sup>
Alumine $\alpha$ poreuse (Tube)	X (FAU)	Synthèse hydrothermale avec ensemencement et croissance secondaire	10 – 25 $\mu\text{m}$	Séparation	Xu <i>et al.</i> <sup>[139]</sup>
Alumine $\alpha$ poreuse (Tube)	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup> (MFI)	Méthode (Rubbing) et ensemencement et croissance secondaire	<i>n.d.</i> <sup>(e)</sup>	Dessalement	Zhu <i>et al.</i> <sup>[140]</sup>

### - Synthèse de films zéolithiques bicouche

Depuis une dizaine d'années, la stratégie qui consiste à associer dans un unique matériau les propriétés spécifiques des zéolithes présentant des types structuraux ou des compositions chimiques différents a été développée. En 2000, Lai *et al.* [141] ont en effet publié un brevet sur l'élaboration de membranes composites formées de deux couches de zéolithe. Les auteurs associent notamment les fonctionnalités catalytiques de la zéolithe ZSM-5 aux propriétés plus sélectives de la zéolithe Silicalite-1. Salomón *et al.* [142] ont obtenu un peu par hasard une membrane composée des zéolithes de type **MOR**, **CHA** et **MFI**. Les conditions initiales de synthèse visaient à obtenir un film de mordenite sur un tube poreux d'alumine  $\alpha$ . Cependant, une partie de l'aluminium du substrat s'est dissout dans la solution précurseur, ce qui a modifié la composition chimique du milieu et engendré la cristallisation de phases parasites telles que les zéolithes ZSM-5 et la chabasite. Le matériau ainsi obtenu présente néanmoins des performances accrues en matière de séparation sélective du mélange gazeux  $H_2O / O_2$ . D'autre part, Lauridant *et al.* ont étudié la synthèse de films zéolithiques bicouche composés d'une première couche de zéolithe de type **MFI** [143], et d'une seconde couche de zéolithe de type **FAU**, **EMT** (Elf Mulhouse Chemistry Two) ou **\*BEA** (Beta) [144,145,146]. La plupart des synthèses consiste à former un film supérieur de zéolithe selon la méthode d'inversion de charge, ensemencement et croissance secondaire à la surface de la première couche de zéolithe ZSM-5 non calcinée (Figure 1-15). Des nanocristaux ont été déposés par interaction électrostatique sur la couche de protection de type **MFI**, puis leur croissance secondaire a lieu dans un second temps grâce à l'utilisation de gels de synthèses typiques de ces matériaux zéolithiques. Il en résulte des films homogènes, continus et bien cristallisés. L'élaboration de ces matériaux zéolithiques sur des supports en aluminium est utilisée pour la décontamination moléculaire en orbite. Le Tableau 1-4 résume l'ensemble des travaux de bibliographie traitant des membranes et des films composés de deux couches zéolithiques sur des supports en alumine.



**Figure 1-15 :** Protocole de synthèse des films bicouche zéolithiques **MFI** et **FAU**, **EMT** ou **\*BEA** d'après Lauridant et collaborateurs [143-146]. (1) Synthèse hydrothermale directe, (2) Inversion de charge, (3) Ensemencement : accrochage de nanocristaux de zéolithe **FAU**, **EMT** ou **\*BEA** chargés négativement, (4) Croissance secondaire des nanocristaux par voie hydrothermale.

**Tableau 1-4 :** Films et membranes composés de deux couches zéolithiques sur des supports en alumine.

Substrat	1 <sup>ère</sup> couche zéolithique			2 <sup>ème</sup> couche zéolithique			Application	Référence
	Zéolithe (Type structural)	Méthode de synthèse	Epaisseur	Zéolithe (Type structural)	Méthode de synthèse	Epaisseur		
Tube poreux d'alumine $\alpha$	NaA ( <b>LTA</b> )	Synthèse hydrothermale avec ensemencement <sup>(a)</sup> et croissance secondaire	3 $\mu\text{m}$	Silicalite-1 ( <b>MFI</b> )	Synthèse hydrothermale avec ensemencement et croissance secondaire	4 $\mu\text{m}$	<i>n.d.</i> <sup>(b)</sup>	Zhang <i>et al.</i> <sup>[119]</sup>
Tube poreux d'alumine $\alpha$	H-ZSM-5 ( <b>MFI</b> )	Synthèse hydrothermale directe	120 $\mu\text{m}$	Mordénite ( <b>MOR</b> )	Synthèse hydrothermale avec ensemencement et croissance secondaire	100 $\mu\text{m}$	catalyse	De la Iglesia <i>et al.</i> <sup>[120]</sup>
Tube poreux d'alumine $\alpha$	Silicalite ( <b>MFI</b> )	Synthèse hydrothermale avec ensemencement et croissance secondaire	8 $\mu\text{m}$	ZSM-5 ( <b>MFI</b> )	Synthèse hydrothermale avec ensemencement	3 $\mu\text{m}$	Pervaporation	Dong <i>et al.</i> <sup>[147]</sup>
Alumine $\alpha$ poreuse (Disque)	NaA ( <b>LTA</b> )	Synthèse hydrothermale avec ensemencement et croissance secondaire <sup>(c)</sup>	3,5 $\mu\text{m}$	<b>FAU</b>	Synthèse d'ensemencement et croissance secondaire <sup>(c)</sup>	2 $\mu\text{m}$	Séparation	Huang <i>et al.</i> <sup>[148]</sup>
Alumine $\alpha$ poreuse (Disque)	NaA ( <b>LTA</b> )	Synthèse hydrothermale avec ensemencement et croissance secondaire <sup>(c)</sup>	3,5 $\mu\text{m}$	NaA ( <b>LTA</b> )	Synthèse d'ensemencement et croissance secondaire <sup>(c)</sup>	3,5 $\mu\text{m}$	Séparation	Huang <i>et al.</i> <sup>[149]</sup>
Alumine $\alpha$ poreuse (Disque)	Silicalite ( <b>MFI</b> )	Synthèse hydrothermale avec ensemencement et croissance secondaire (dip coating) <sup>(d)</sup>	8 $\mu\text{m}$	ZSM-5 ( <b>MFI</b> )	Synthèse d'ensemencement et croissance secondaire (dip coating)	2 $\mu\text{m}$	Séparation	Wang <i>et al.</i> <sup>[150]</sup>

(a) Une suspension de nanocristaux de zéolithe A est préalablement préparée, puis la surface interne des tubes poreux d'alumine  $\alpha$  estensemencée par « slip-casting ». Le substrat ensemencé est ensuite calciné puis la croissance de la zéolithe A a lieu par voie hydrothermale *in-situ*. La même méthode est utilisée pour la synthèse de la seconde couche zéolithique.

(b) *n.d.* : Donnée non disponible.

(c) Avant chaque étape d'ensemencement des substrats avec la zéolithe, il y a une étape de greffage de 3-aminopropyltriéthoxysilane APTES sur la surface de support et entre les couches zéolithique. APTES est utile pour promouvoir la nucléation et la croissance de la couche **LTA** ou **FAU**.

(d) Avant l'étape d'ensemencement de substrat avec la silicalite (**MFI**). La surface du support en alumine a été revêtue par YSZ (yttria stabilized zirconia).



## 2.4. Autres applications des films zéolithiques et des membranes

Comme cela a été décrit au cours de ce chapitre bibliographique, la majorité des types structuraux zéolithiques ont pu être synthétisés sous forme de films supportés par une grande variété de substrats denses et poreux. De nombreux travaux ont également permis de contrôler l'épaisseur et l'orientation des films zéolithiques, conférant ainsi de nouvelles propriétés au matériau. De ce fait, une large gamme d'applications a pu être développée en exploitant simultanément les caractéristiques spécifiques des zéolithes et des supports.

L'utilisation des propriétés d'adsorption et de sélectivité des zéolithes ont permis à Aguado *et al.*<sup>[151]</sup> d'élaborer des films capables de piéger les polluants présents dans l'air intérieur. Ainsi, un mélange de COVs composé de n-hexane, formaldéhyde et benzène sera préférentiellement adsorbé par des films de type **MFI** et **MOR**. Les travaux de thèse de N. Lauridant précédemment réalisés au laboratoire ont également montré l'élaboration de matériaux zéolithiques pour la décontamination moléculaire en orbite. Le phénomène de contamination moléculaire induit en effet une pollution des surfaces sensibles des satellites et une diminution des performances des instruments embarqués. Des films zéolithiques composés d'une ou deux couches de types structuraux différents **MFI**, **FAU**, **EMT** ou **\*BEA** ont ainsi été élaborés sur des substrats en aluminium, notamment l'alliage 7075 qualifié pour les applications spatiales<sup>[143-146]</sup>.

Les membranes zéolithiques sont utilisées principalement en perméation de gaz et en pervaporation, pour la séparation de mélanges de composés organiques, de gaz et des mélanges eau / composés organiques. Elles sont également utilisées en osmose inverse pour le traitement de l'eau<sup>[50,103,104,152]</sup>.

### - Séparation des mélanges

Quatre groupes de séparations utilisant des membranes zéolithiques peuvent être distingués<sup>[153]</sup>:

- 1) La séparation de composés non adsorbant (par exemple,  $H_2/CH_4$ ,  $O_2/N_2$ ,  $H_2/N_2$ ),
- 2) La séparation de mélanges de composés organiques (par exemple, n-butane/isobutène, n-hexane/2,2-dimethylbutane),
- 3) La séparation de gaz et de composés adsorbants (par exemple,  $CO_2/N_2$ , méthanol/ $H_2$ , alcool/ $O_2$ , n-butane/ $H_2$ ),
- 4) La séparation de l'eau (molécule polaire) et de composés organiques (par exemple, alcools et tout autre composé organique soluble dans l'eau) habituellement par pervaporation.

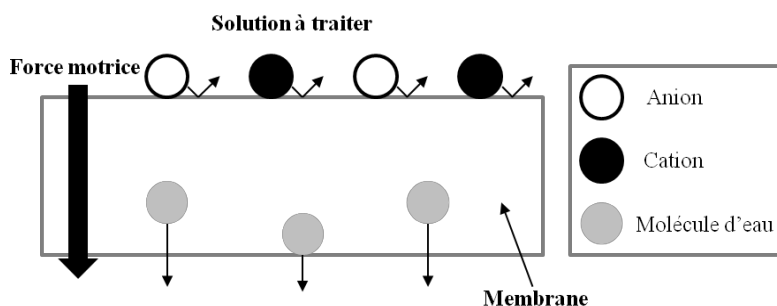
### - Réacteurs à membrane zéolithique

Les réacteurs à membranes zéolithiques (ZMR : Zeolitic Membrane Reactor) appartiennent au secteur des réacteurs à membrane (minérale). Un réacteur à membrane est utilisé pour augmenter le rendement et la sélectivité d'une réaction en séparant quelques composants présents dans ce dernier. La configuration la plus commune des réacteurs à membrane se compose d'une membrane qui repose sur un support plat ou tubulaire.

## 3. La filtration membranaire (en milieu aqueux)

### 3.1. Généralités

Une membrane peut être définie comme une barrière sélective ou semi-perméable de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur séparant deux compartiments, et permettant le passage préférentiel d'une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert (Figure 1-16). Dans le cas des procédés de filtration baromembranaire, la force de transfert nécessaire à la réalisation de la séparation est une différence de pression hydrostatique appliquée de part et d'autre de la membrane.



**Figure 1-16** : Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permselective <sup>[154]</sup>.

### 3.2. Les différents types de membranes minérales

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie (traitement des eaux usées, des effluents industriels, des fluides alimentaires...). Nous détaillons ici les différents types de membranes utilisées dans les procédés industriels de filtration baromembranaire.

### 3.2.1. Nature chimique des couches filtrantes

Les membranes utilisées dans les procédés de filtration baromembranaire peuvent être de nature organique ou minérale (Tableau 1-5).

**Tableau 1-5 :** Quelques exemples de membranes couramment utilisées <sup>[155]</sup>.

Matériaux	Température maximale de travail (°C)	Gamme de pH	Avantage(s)	Inconvénient(s)
Membranes de 1 <sup>ère</sup> génération à base d'acétate de cellulose	30-40	3-8	Les 1 <sup>ères</sup> sur le marché. Bonne perméabilité. Nettoyage facile.	Sensibilité (pH extrêmes, température, oxydants).
Membranes de 2 <sup>ème</sup> génération : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Polyamide aromatique</li> <li>• Polysulfone</li> <li>• Polyacrylonitrile</li> <li>• Polyfluorure de vinylidène</li> </ul>	60-80 60-100 60 130-150	2-11 1-13 1-10 1-13	Bon marché. Bonne résistance.	Fragile au contact avec les agents chlorés (nettoyage). Problème aux fortes pressions.
Membranes céramiques : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α</li> <li>• TiO<sub>2</sub></li> <li>• ZrO<sub>2</sub></li> </ul>	> 900 350 400	1-14 1-14 1-14	Meilleure résistance chimique, thermique et mécanique. Stérilisation à la vapeur possible.	Prix élevé.

On distingue généralement :

- Les membranes de 1<sup>ère</sup> génération à base d'acétate de cellulose qui sont les premières à avoir fait leur apparition sur le marché ; Ce sont des matériaux possédant de bonnes propriétés de perméabilité mais qui souffrent de conditions limites d'utilisation relativement contraignantes en raison de leur sensibilité à l'hydrolyse chimique et aux températures élevées ;
- Les membranes dites de 2<sup>ème</sup> génération qui sont constituées de polymères de synthèse (polysulfones, polyamides aromatiques, polycarbonates, polymères fluorés) ; Ces membranes possédant des résistances chimique et thermique supérieures aux membranes cellulosiques, ont permis d'augmenter significativement le nombre d'applications des procédés membranaires ;
- Les membranes inorganiques qui ne sont apparues que plus récemment sur le marché ;

Constituées à base de matériaux céramiques (alumine, dioxyde de titane, dioxyde de zirconium), elles sont plus résistantes mécaniquement, chimiquement et thermiquement que leurs concurrentes organiques, ce qui justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux agressifs et/ou non aqueux ; De plus, elles peuvent être stérilisées à la vapeur sans altération de leur structure, ce qui les rend attractives dans certaines branches du secteur agroalimentaire comme l'industrie laitière par exemple.

### **3.2.2. Structure des membranes**

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides de la membrane.

#### **3.2.2.1. Membranes poreuses et membranes denses**

Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces inter-granulaires. Même s'il existe quelques types de membranes ayant des pores droits et de géométrie bien définie (cas des membranes "track-etched" obtenues par bombardement ionique suivi d'une étape de révélation des traces ou des membranes obtenues par oxydation anodique de l'aluminium), la plupart des matériaux commercialisés sont caractérisés par un réseau de pores tortueux et interconnectés. Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie suivante :

- Micropores, pour des diamètres inférieurs à 2 nm
- Mésopores, pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm
- Macropores, pour des diamètres supérieurs à 50 nm

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane.

Une membrane poreuse doit posséder une très bonne résistance mécanique tout en permettant un débit de perméation élevé. Les propriétés de séparation dépendent de la taille des pores, mais aussi de la présence de charges électriques découlant de la nature chimique du

matériau membranaire et du pH du milieu. Lorsque les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'un ion solvaté, on ne parle plus de pores et on qualifie la membrane de dense. Elle est soit à base de polymère de haute densité se présentant sous forme de feuilles souples, soit à base de matériaux céramiques. Le transfert de matière à travers une membrane dense est régi par un mécanisme de solubilité des solutés dans la membrane et leur diffusion. Il faut noter que cette terminologie est assez rarement employée par les utilisateurs de procédés membranaires du fait de la confusion qu'elle génère avec les dénominations des différents procédés baromembranaires (Tableau 1-6).

**Tableau 1-6 :** Classification des procédés baromembranaires en fonction de la taille des pores et des espèces retenues <sup>[156]</sup>.

	<b>Microfiltration</b>	<b>Ultrafiltration</b>	<b>Nanofiltration</b>	<b>Osmose Inverse</b>
<b>Diamètre de pore</b>	0,1-10 µm	2-100 nm	0,5-2 nm	Membrane dense
<b>Rétention</b>	Microorganismes et particules	Macromolécules Protéines	Ions multivalents et molécules	Ions
<b>Perméation</b>	Solvants et espèces dissoutes	Solvants, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalents et petites molécules	Solvants
<b>Pression transmembranaire</b>	0,1 à 5 bar	0,5 à 9 bar	4 à 20 bar	≥ 20 bar

A titre d'exemple, en adoptant la terminologie recommandée par l'IUPAC, la nanofiltration fait appel à des micropores tandis que la microfiltration utilise des macropores. La technique d'ultrafiltration recouvre quant à elle les deux catégories : mésopores et macropores.

### **3.2.2.2. Membranes symétriques et asymétriques**

Le marché commercial actuel des membranes inorganiques est dominé par les membranes poreuses <sup>[157,158,159]</sup>. Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui les composent. On distingue : les membranes symétriques ou isotropes, et les membranes asymétriques ou anisotropes (Figure 1-17). Les membranes symétriques, par exemple les membranes en verre Vycor, ont des propriétés structurales constantes sur leur épaisseur, présentant une taille de pore homogène. En revanche, les membranes asymétriques présentent une taille de pore variable avec l'épaisseur qui peut être graduelle selon une configuration conique des pores. Dans la plupart des cas, cependant, les membranes sont constituées de plusieurs couches avec une taille de pore décroissante (Figure 1-18). Cette structure multicouche permet de renforcer la tenue mécanique des membranes et d'éviter la pénétration des précurseurs de la couche séparatrice dans les larges pores du support pendant leur fabrication. La couche supérieure constitue la couche séparatrice et contrôle le

transfert de matière. Ces membranes sont très utilisées en microfiltration et nanofiltration [160,161,162]. Récemment des membranes inorganiques composites ont été développées possédant une structure différente à celle des membranes asymétriques classiques. Dans ce type de membranes, la couche séparatrice est intégrée dans la matrice macro- ou mésoporeuse du support [163,164,165,166].

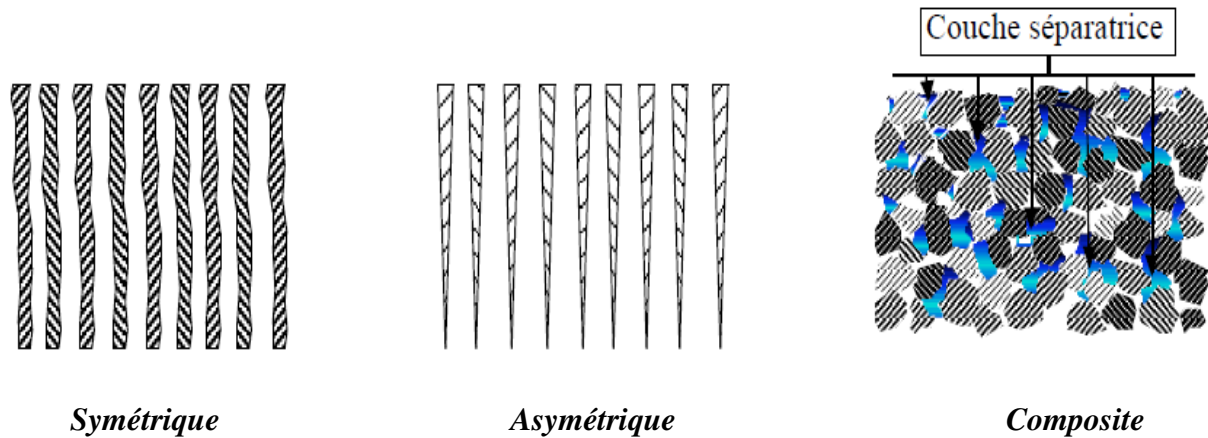


Figure 1-17 : Structures des membranes inorganiques poreuses.

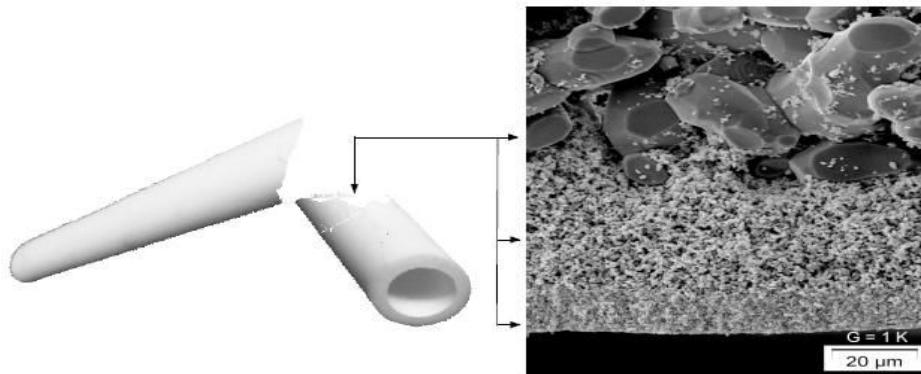
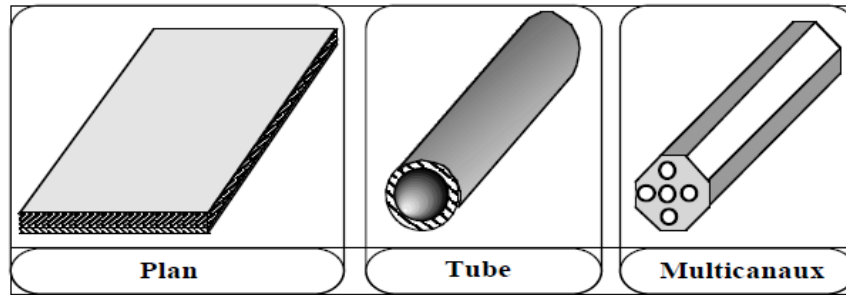


Figure 1-18 : Coupe transversale d'un support tubulaire commercial céramique en  $\alpha$ -alumine (Pall-Exekia) qui présente les différentes couches macroporeuses du tube ainsi que de la couche active [167].

### 3.2.3. Géométrie des membranes céramiques et modules de filtration adaptés

Les membranes inorganiques sont commercialisées sous trois types de géométries (Figure 1-19): plaques, tubes et multicanaux. Les plaques sont limitées à une petite échelle industrielle, telle que des applications médicales et de laboratoire. Les tubes et les multicanaux sont employés dans plusieurs applications industrielles [157-159] grâce à leur plus grande surface membranaire disponible par rapport à l'encombrement du module et un système d'écoulement de type piston plus approprié aux débits importants.

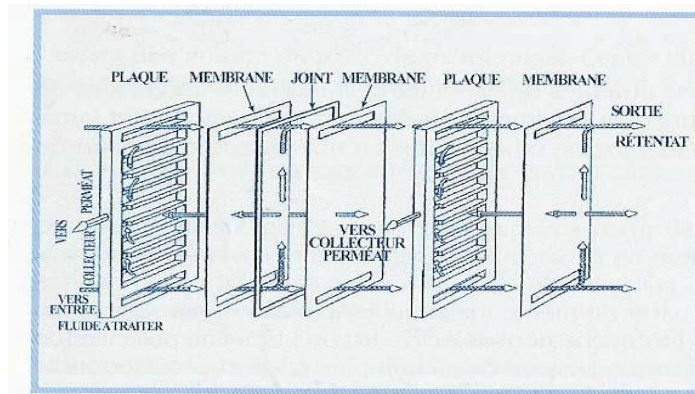




**Figure 1-19** : Géométrie des membranes inorganiques.

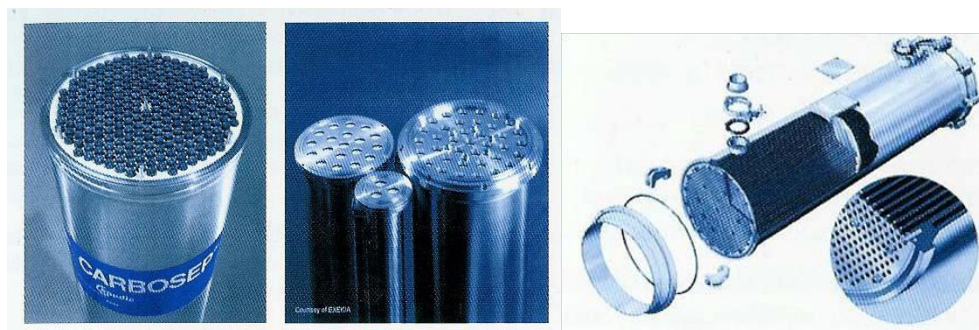
Selon leur géométrie, elles sont mises en œuvre dans les modules suivants :

- Les modules plans de type filtre-pressé (Figure 1-20) ; Ce sont les plus anciens et les plus simples. Les membranes sont empilées en mille-feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides.



**Figure 1-20** : Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-pressé <sup>[168]</sup>.

- Les modules tubulaires (Figure 1-21); Ils sont constitués par des faisceaux de tubes de 4 à 25 mm de diamètre intérieur. Ils sont basés sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grands consommateurs d'énergie pour une très faible surface d'échange par unité de volume (compacité réduite).



**Figure 1-21** : Module tubulaire <sup>[168]</sup>.

Les principaux avantages et inconvénients des modules adaptés aux quatre géométries de membranes énoncées ci-dessus sont regroupés dans le tableau 1-7.

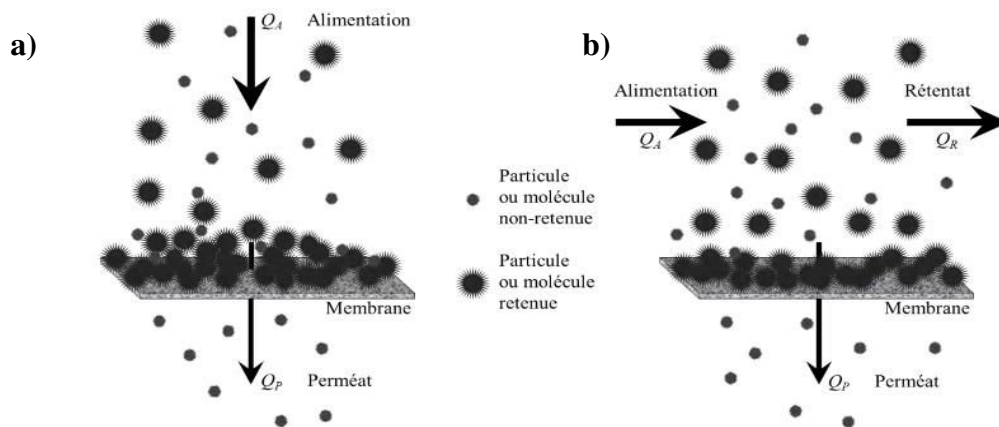
**Tableau 1-7 :** Avantages et inconvénients des différents modules membranaires <sup>[155]</sup>.

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	- Possibilité de récupération du perméat produit par chaque élément membranaire	- Nettoyage in situ assez difficile
Tubulaire	- Très peu d'exigence de prétraitement - Nettoyage in situ facilité	- Consommation énergétique élevée - Compacité limitée

### 3.2.4. Les différents modes de fonctionnement

Une opération de filtration membranaire peut être mise en œuvre selon 2 configurations différentes : en mode frontal (dead-end filtration) ou tangentiel (cross-flow filtration).

Dans le cas d'une filtration en mode frontal, le fluide à filtrer circule perpendiculairement à la membrane. Il en découle un débit de concentrât  $Q_R$  nul (Figure 1-22a). Ce mode de fonctionnement induit une accumulation importante de matière à la surface de la membrane au cours de son utilisation, ce qui en réduit progressivement la perméabilité. Afin de limiter ce phénomène, la filtration en mode tangentiel consiste à imposer au fluide de circuler parallèlement à la surface de la membrane (Figure 1-22b). Cette configuration permet d'obtenir dans une certaine gamme de débits, des contraintes de cisaillement constantes à la surface de la membrane, et donc de limiter le colmatage.



**Figure 1-22 :** Principe de la filtration membranaire en a) mode frontal et b) en mode tangentiel <sup>[154]</sup>.

### 3.3. Grandeurs caractéristiques des membranes

Les membranes sont généralement caractérisées par leur taille des pores ; leur seuil de coupure relatif à une masse moléculaire critique, leur sélectivité ainsi que leur perméabilité à l'eau pure dans les conditions standards.



### 3.3.1. Perméabilité hydraulique et flux volumique

Le flux volumique de perméat est une mesure de volume de perméat par unité de temps et par unité de surface membranaire. On l'exprime généralement en  $\text{m}^3$  par heure et par mètre carré de membrane. Le flux à l'eau pure ( $J_p$ ) est une caractéristique de la membrane qui est généralement indiquée par le fournisseur. Il obéit à la loi de Darcy qui montre notamment que le flux à l'eau est proportionnel à la pression transmembranaire ( $\Delta P$ ) à une température donnée :

- $$J_p = \frac{\Delta P}{\eta R_H}$$
 **Équation 1-1**

Où  $\eta$  représente la viscosité dynamique de l'eau (Pa.s) à la température considérée et  $R_H$  la résistance hydraulique (intrinsèque) de la membrane ( $\text{Pa} \cdot (\text{s} \cdot \text{m})^{-1}$ ) et  $\Delta P$  (Pa) la pression transmembranaire.

La perméabilité hydraulique ( $L_p$ ) représente le flux volumique de perméat par unité de pression ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ ). C'est une propriété intrinsèque de la membrane qui permet de comparer les matériaux entre eux (il est nécessaire de préciser la température à laquelle sont réalisées les mesures en raison de l'influence de celle-ci sur la viscosité du fluide). En l'absence de soluté (solvant pur) :

- $$J_p = \frac{L_p}{\eta} \cdot \Delta P$$
 **Équation 1-2**

En faisant l'hypothèse que les pores sont cylindriques et monodispersés, la perméabilité hydraulique peut s'écrire :

- $$L_p = \frac{\varepsilon \cdot r_p^2}{8 \cdot L}$$
 **Équation 1-3**

Où,  $\varepsilon$  est la porosité de la membrane (sans dimension),  $r_p$  le rayon de pore (m),  $L$  la longueur des pores (m).

Le flux de perméation au solvant (ici l'eau pure) est communément défini par le fournisseur de la membrane.

Dans le cas de la filtration de solutions ioniques, Goldsmith a corrigé l'expression du flux de perméation par la prise en compte de la différence de la pression osmotique,  $\Delta \pi$ , pour exprimer la différence entre le flux calculé et le flux mesuré expérimentalement.

La différence de concentration entre les solutions se situant de part et d'autre de la membrane engendre une pression osmotique qui s'oppose à la pression transmembranaire. Dans

le cas où le gradient de pression osmotique,  $\Delta\pi$ , n'est pas négligeable, le flux du mélange solvant/soluté devient :

- $$J_s = \frac{L_p}{\eta} (\Delta P - \Delta\pi)$$
 **Équation 1-4**

Dans le cas de solutions diluées, la pression osmotique d'une solution peut s'écrire en fonction des concentrations des ions présents en solution suivant la loi de Van't Hoff :

- $$\Delta\pi = RT \sum_i (C_i^w - C_i^p)$$
 **Équation 1-5**

Avec  $R$  : constante des gaz parfaits :  $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$T$  : température (K)

$C_i^w$  : concentration du constituant  $i$  à la paroi de la surface ( $\text{mol.m}^{-3}$ )

$C_i^p$  : concentration du constituant  $i$  dans le perméat ( $\text{mol.m}^{-3}$ )

### **3.3.2. Rétention des solutés et taux de rejet**

Le taux de rejet d'une espèce (ou Rétention ; noté  $R$ ) est une grandeur sans dimension définie comme le pourcentage d'espèces retenues par la membrane. Dans le cas de mélanges complexes, un taux de rejet individuel est défini pour chaque type de soluté  $i$ . L'accumulation éventuelle d'espèces au voisinage de la membrane (polarisation de concentration) conduit à définir le taux de rejet de deux manières différentes. On distinguera, en effet, le taux de rejet observé ( $R_{i,obs}$ ) donné par l'équation (1-6), défini à partir de la concentration de la solution d'alimentation ( $C_i^a$ ) et de la concentration du perméat ( $C_i^p$ ) et le taux de rejet intrinsèque ( $R_{i,int}$ ) donné par l'équation (1-7), où la concentration de la solution d'alimentation a été remplacée par la concentration réelle du soluté au voisinage de la surface de la membrane ( $C_i^w$ ).

- $$R_{i,obs} = 1 - \frac{C_i^p}{C_i^a}$$
 **Équation 1-6**

- $$R_{i,int} = 1 - \frac{C_i^p}{C_i^w}$$
 **Équation 1-7**

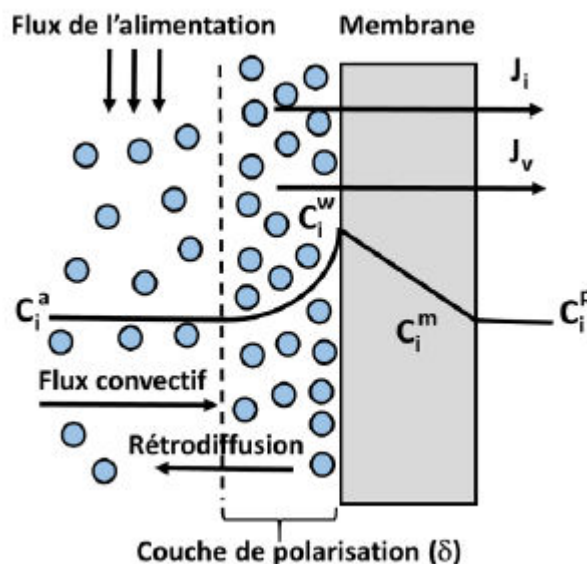
Le taux de rejet observé est une grandeur directement accessible par l'expérience mais qui présente l'inconvénient d'être fonction des conditions hydrodynamiques de fonctionnement telles que la vitesse de circulation et la géométrie de la lame liquide en contact avec la membrane (celle-ci dépend à la fois de la géométrie de la membrane et du module membranaire).

Le taux de rejet intrinsèque est quant à lui indépendant des conditions hydrodynamiques de filtration. C'est une grandeur accessible à partir de la mesure du taux de rejet observé si les conditions hydrodynamiques sont connues. Il reflète les performances réelles de séparation d'une membrane vis-à-vis d'un soluté.

### - Polarisation de concentration

Lorsqu'un gradient de pression transmembranaire est appliqué, solutés et solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Les solutés, partiellement ou complètement retenus, s'accumulent à la surface de celle-ci créant ainsi une surconcentration à l'interface membrane / solution externe. Le gradient de concentration engendré entraîne un flux de diffusion du soluté, antagoniste, tendant à équilibrer les concentrations. La concentration du soluté à l'interface membrane / solution externe augmente jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint. Le flux de soluté traversant la membrane est alors égal au flux de convection dirigé vers la membrane sous l'action du gradient de pression diminué du flux de diffusion se déplaçant en sens inverse sous l'action du gradient de concentration (Figure 1-23).

La théorie du film est le modèle le plus fréquemment utilisé pour décrire le phénomène de polarisation de concentration. Le transfert en solution est supposé localisé au voisinage de la membrane au sein d'une couche limite d'épaisseur  $\delta$  (couche de polarisation). L'épaisseur dépend essentiellement des conditions hydrodynamiques appliquées dans le module et notamment de la vitesse de circulation du fluide à la surface de la membrane.



**Figure 1-23 :** Couche de polarisation d'après <sup>[169]</sup>. : O Soluté.  $\delta$  : épaisseur de la couche de polarisation.  $J_v$  : densité de flux transmembranaire et  $J_i$  : densité de flux ionique.  $c_i^a$  : concentration dans l'alimentation ;  $c_i^w$  : concentration à la paroi de la membrane;  $c_i^m$  : concentration à l'intérieur de la membrane et  $c_i^p$  : concentration dans le perméat.

### **3.3.3. Seuil de coupure et diamètre de pore moyen**

Les membranes d'ultra- et de nanofiltration sont caractérisées par leur seuil de coupure. Il s'agit de la masse molaire de la plus petite molécule arrêtée à 90% (ou à 95% selon le fournisseur) par la membrane dans des conditions opératoires données. Il s'exprime généralement en Dalton (unité équivalente à des grammes par mole). Le seuil de coupure renseigne l'utilisateur sur la plage d'utilisation de la membrane mais sa valeur exacte ne doit être considérée qu'à titre indicatif. En effet, les molécules ont des géométries variées et il est possible que des espèces de masse molaire inférieure au seuil de coupure soient retenues par la membrane, de même que des espèces de masse moléculaire légèrement supérieure la traversent. Il est donc important de retenir que le seuil de coupure est défini par rapport à un soluté donné. Par ailleurs, l'hétéroporosité (loi de distribution des pores suivant leur diamètre) des membranes peut être plus ou moins importante.

Cette grandeur n'est pas utilisée dans le cas des membranes de microfiltration pour lesquelles les pores sont caractérisés par leur diamètre nominal moyen. Celui-ci représente le diamètre de la plus grosse particule sphérique indéformable capable de traverser la membrane.

La taille des pores varie de quelques microns en microfiltration à environ un nanomètre en nanofiltration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme. En deçà du nanomètre, le mécanisme de transfert de solvant est plutôt de type solution/diffusion que convection; l'eau n'est pas seulement poussée pour s'infiltrer au travers de la membrane, mais aussi elle diffuse au travers du matériau membranaire.

### **3.3.4. Sélectivité d'une membrane**

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle. C'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quels composés de la solution la traversent. Cette caractéristique est liée à la nature même de la membrane, physique et chimique <sup>[170]</sup>. La sélectivité d'une membrane est en général définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir.

Dans le cas de l'osmose inverse, le soluté de référence est souvent le chlorure de sodium (NaCl), compte tenu du fait que la déminéralisation de l'eau est l'application la plus importante. On trouve ainsi couramment des membranes d'osmose inverse qui ont été développées soit pour le dessalement de l'eau de mer et qui ont un taux de rejet au chlorure de sodium de 99 % environ, soit pour le dessalement des eaux saumâtres et qui ont un taux de rejet au NaCl de 96 % et cela dans des conditions opératoires déterminées (pression, température,...).

Dans le cas de l'ultrafiltration, l'efficacité de la membrane est en général caractérisée par le seuil de coupure (cut-off en anglais), qui peut être défini comme étant la masse molaire  $M$  (g/mol) correspondant à une rétention pratiquement totale (90 % le plus souvent) d'une macromolécule déterminée <sup>[171]</sup>. Cette notion est spécifique à l'ultrafiltration ; elle n'a pas de sens en osmose inverse dans la mesure où des entités chimiques de même taille peuvent avoir, dans les mêmes conditions opératoires, des taux de rejet très différents <sup>[172]</sup>.

Elle n'a pas non plus de sens en microfiltration malgré une certaine analogie sur le plan des mécanismes, les espèces retenues (micro-organismes, boues) ne pouvant être définies ni par une masse molaire ni par une taille en dehors d'un diamètre apparent ou équivalent.

Dans le cas de la microfiltration tangentielle, et compte tenu de la remarque ci-dessus, la sélectivité de la membrane est en général caractérisée par son diamètre de pore (0,45  $\mu\text{m}$  par exemple) <sup>[172]</sup>.

### 3.3.5. Les phénomènes d'exclusion

Lors d'une filtration, la solution et la membrane peuvent être considérées comme deux phases d'un même système. Dans ce cas, un coefficient de partage ( $\phi_i$ ) est défini comme le rapport des concentrations d'un ion à l'intérieur de la membrane dans les pores ( $c_i$ ) et dans la solution ( $C_i$ ) :

- $$\phi_i = \frac{c_i}{C_i}$$
 **Équation 1-8**

Le coefficient de partage décrit les effets de la discontinuité physique entre la membrane et la solution. La sélectivité d'une membrane est régie par trois phénomènes d'exclusion : les effets stériques, les effets électrostatiques et les effets diélectriques. Alors,  $\phi_i$  peut être représenté par le produits de composantes stériques, électriques (Donnan) et diélectriques <sup>[173]</sup> :

- $$\phi_i = \frac{c_i}{C_i} = \phi_{i,\text{Stérique}} \cdot \phi_{i,\text{Donnan}} \cdot \phi_{i,\text{diélectrique}}$$
 **Équation 1-9**

#### ➤ L'exclusion stérique

Le principe d'exclusion stérique est basé sur le fait que quelle que soit la nature de l'espèce, celle-ci ne peut passer à travers la membrane que si sa taille est inférieure au diamètre des pores de celle-ci. Dans un travail portant sur la filtration des solutions colloïdales ou protéiques, Ferry <sup>[174]</sup> a proposé un modèle d'exclusion stérique. Il a développé le concept de coefficient de partage.

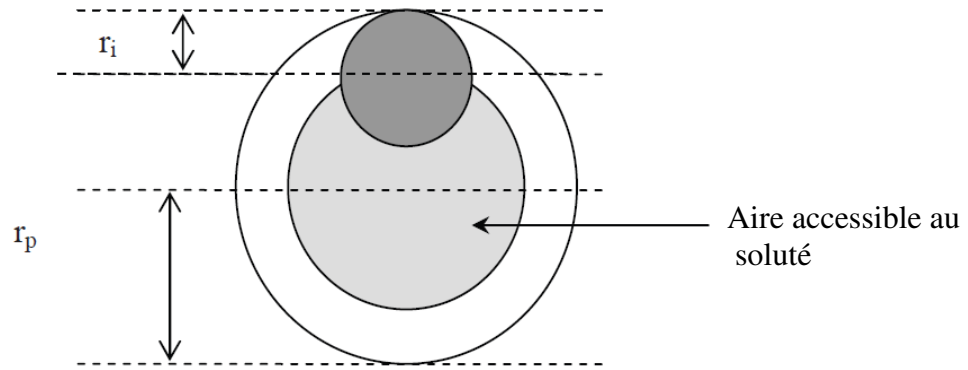
Le coefficient de partage traduit le fait qu'à l'intérieur d'un pore, le centre des espèces est exclu d'une région annulaire d'épaisseur égale à leur rayon (Figure 1-24) et l'aire accessible au soluté est donc inférieure à celle du pore.

Le coefficient de partage s'écrit pour une géométrie cylindrique :

- $$\phi_{i, \text{Stérique}} = \left(1 - \frac{r_i}{r_p}\right)^2 = (1 - \lambda_i)^2 \quad \text{Équation 1-10}$$

Le coefficient de partage ne dépend ni de la concentration, ni des conditions opératoires mais seulement du rapport du rayon du soluté ( $r_i$ ) sur le rayon du pore ( $r_p$ ) comme le montre l'équation 1-11.

- $$\lambda_i = \frac{r_i}{r_p} \quad \text{Équation 1-11}$$



**Figure 1-24** : Section d'accès d'un soluté à l'intérieur d'un pore cylindrique.

$r_i$  correspond généralement au rayon hydrodynamique du soluté donné par l'équation de Stokes-Einstein :

- $$r_{i, \text{stokes}} = \frac{K_B T}{6\pi\eta \cdot D_{i, \infty}} \quad \text{Équation 1-12}$$

Où  $r_i$  est le rayon de Stokes du soluté (m),  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $\eta$  la viscosité dynamique (Pa.s) et  $D_{i, \infty}$  le coefficient de diffusion du constituant  $i$  à dilution infinie ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Parallèlement aux techniques classiques, des méthodes à la fois expérimentales et numériques ont été développées pour quantifier les effets stériques à travers la détermination du rayon de pore moyen [175,176].

Pour cela, des mesures de filtration de solutés neutres sont réalisées sur les membranes étudiées. Différents solutés neutres ont été utilisés dans la littérature (glycérine,  $\alpha$ -D-glucose, raffinose,

vitamine B12,...) en fonction de leurs tailles respectives. Classiquement, les auteurs Bowen et al. [177] ; Déon et al. [178] ; Chevereau et al. [179] utilisent deux modèles mathématiques pour représenter le transfert d'un soluté neutre à travers une membrane : le modèle de Nernst-Planck et le modèle de Speigler et Kedem (non présenté par la suite).

Dans le cas de la filtration d'un soluté neutre, l'équation de Nernst-Planck peut s'écrire [177,180] :

$$j = C_p V = -K_d D_\infty \frac{dc}{dx} + K_c c V \quad \text{Équation 1-13}$$

Où  $j$ ,  $K_d$ ,  $K_c$ ,  $D_\infty$ ,  $c$ ,  $V$  sont respectivement le flux ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^2$ ), le facteur correctif du transfert convectif (sans dimension), le coefficient de diffusion en milieu dilué ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ), la concentration dans la solution ( $\text{mol.m}^{-3}$ ), la vitesse convective dans le pore ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation différentielle conduit à l'expression de la rétention d'un soluté neutre en fonction de la pression transmembranaire appliquée (Équation 1-14) :

$$R = 1 - \frac{\phi K_c}{(1 - \phi K_c) e^{-Pe}} \quad \text{avec} \quad Pe = \frac{K_c \cdot r_p^2 \cdot \Delta P_e}{8 K_d \cdot D_{i,\infty} \cdot \eta} \quad \text{Équation 1-14}$$

Avec  $Pe$ , le nombre de Péclet et  $\phi$ , le coefficient d'exclusion stérique.

L'ajustement des courbes de rétention observé, du soluté neutre à l'aide de cette équation permet la détermination du rayon de pore moyen.

#### ➤ L'exclusion électrique (Donnan)

En plus des effets stériques, le soluté peut être retenu par des **interactions électrostatiques**. La membrane de filtration, placée dans une solution électrolytique, peut acquérir une charge électrique. Due à la taille réduite des pores de la membrane, cette charge membranaire provoque une très forte superposition des doubles couches électriques [i] à l'intérieur des pores de la membrane. Ceci a comme conséquence l'attraction électrique des contre-ions (ions de charge opposée à celle de la membrane) et la répulsion des co-ions (ions de même charge que la membrane) [181].

La rétention préférentielle des ions de même charge que la membrane est à l'origine d'un potentiel (**potentiel de Donnan**) qui contribue à l'exclusion électrique des ions ( $\phi_{i,Donnan}$ ). Vu que la membrane est chargée dans toute son extension [iii], le coefficient de partage électrique peut être défini par l'équation 1-15 [182] :

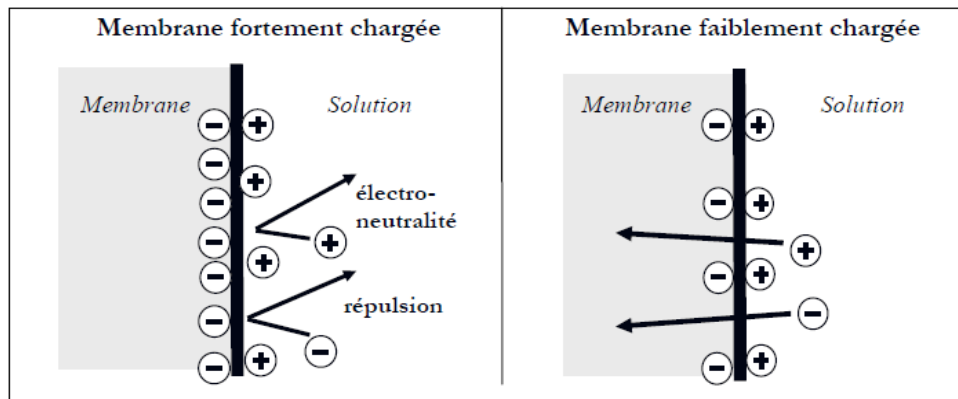
<sup>i</sup> La double couche électrique est une région de potentiel électrique plus élevé à la proximité d'une surface chargée électriquement.

<sup>ii</sup> Les simulations effectuées dans cette étude, considèrent une charge membranaire uniformément distribuée à travers la membrane. Ceci est en accord avec la majorité des études en nanofiltration. Néanmoins, certains auteurs ont également considéré une charge variable au long de l'épaisseur des membranes.

$$\phi_{i,Donnan} = \frac{\gamma_{i,s}}{\gamma_{i,m}} \exp \left[ -\frac{z_i F \Delta \psi_D}{RT} \right] \quad \text{Équation 1-15}$$

Où  $Z_i$  correspond à la charge de l'ion,  $R$  constante universelle des gaz parfaits, ( $8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  température (K),  $F$  constante de Faraday ( $96485,34 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $\gamma_{i,s}$  et  $\gamma_{i,m}$  les coefficients d'activités de l'espèce  $i$  dans la solution et dans la membrane et  $\Delta \psi_D$  est la variation du potentiel électrique dans l'interface solution/membrane correspondant au potentiel Donnan.

Ces interactions entre les charges de la membrane et celles de la solution dépendent principalement de la densité de charge de la membrane vis-à-vis de la concentration en sel de la solution. La figure 1-25 représente l'influence de la densité de charge de la membrane sur la rétention de soluté chargés <sup>[183]</sup>.



**Figure 1-25** : Représentation de l'équilibre de Donnan pour des membranes chargées.

### ➤ L'exclusion diélectrique

La différence entre les **constantes diélectriques** <sup>[iii]</sup> de la membrane et de la solution (typiquement de la veine liquide et à l'intérieur du pore), sont à l'origine de 2 effets d'exclusion connus sous les noms **d'effets de « Born »** et **d'effet de « charge d'image »**.

Un solvant confiné dans une cavité nanométrique, comme celles des pores d'une membrane de NF, devient un milieu beaucoup plus organisé qu'un solvant dit « libre » (hors de la cavité). Cette organisation conduit à une réduction de la valeur de la constante diélectrique du solvant ( $\epsilon$ ) lors de son passage au travers des pores de la membrane. **L'exclusion de Born** ( $\Delta W_{i,Born}$ ) est liée à une barrière d'énergie libre subie par un ion quand celui-ci traverse deux milieux de constantes diélectriques différentes <sup>[184]</sup>.

En plus, le solvant utilisé dans le transport des ions à travers la membrane a une constante diélectrique ( $\epsilon$ ) plus forte que celle du matériau membranaire. Cette différence est à l'origine

<sup>iii</sup> La constante diélectrique est une expression de la capacité d'un milieu (ou matériel) à concentrer un champ électromagnétique.



d'une charge (de polarisation) à la surface des pores quand le solvant traverse la membrane. La charge acquise, « **charge image** » ( $\Delta W_{i,image}$ ), est toujours de même signe que celle de l'ion transporté par le solvant <sup>[185]</sup>. Les ions subiront des forces répulsives par ces charges créées et seront repoussés ou à minima auront une vitesse de déplacement réduite. Ceci est différent de l'effet Donnan où seulement les ions de même charge que la membrane sont repoussés. L'exclusion diélectrique par des « charges images » est un phénomène qui augmentera toujours la rétention ionique, contrairement à l'effet Donnan.

Les deux effets sont intégrés dans le coefficient diélectrique :

$$\bullet \quad \phi_{i,dielectrique} = \exp(-\Delta W_{i,Born}) \exp(-\Delta W_{i,image}) \quad \text{Équation 1-16}$$

Où le paramètre  $\Delta W_{i,Born}$  est donné par <sup>[186]</sup>:

$$\bullet \quad \Delta W_{i,Born} = \frac{Z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 K_B T r_i} \left( \frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) \quad \text{Équation 1-17}$$

Avec,  $Z_i$  charge de l'ion,  $e$  charge élémentaire de l'électron ( $1,60.10^{-19}$  Coulombs),  $\epsilon_0$  constante diélectrique du vide ( $F.m^{-1}$ ),  $k_B$  constante de Boltzmann ( $1,38.10^{-23} m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$ ),  $T$  température (K),  $r_i$  rayon ionique (m),  $\epsilon_b$  la constante diélectrique de la solution en masse,  $\epsilon_p$  la constante diélectrique de la solution électrolyte dans le pore.

Finalement, l'équation globale d'équilibre reliant les concentrations des deux interfaces pores-solution libre tenant compte des trois mécanismes fondamentaux d'exclusion peut s'écrire <sup>[184,186]</sup> :

$$\bullet \quad \phi_i = \frac{c_i}{C_i} = \frac{\gamma_{i,s}}{\gamma_{i,m}} (1 - \lambda_i)^2 \exp(-\Delta W_i) \exp \left[ -\frac{z_i F \Delta \psi_D}{RT} \right] \quad \text{Équation 1-18}$$

Dans cette dernière équation d'équilibre aux interfaces, les trois termes représentant les différents effets sont :

- effets stériques :  $(1 - \lambda_i)^2$ ,
- effets électriques ou Donnan :  $\exp \left[ -\frac{z_i F \Delta \psi_D}{RT} \right]$ ,
- effets diélectriques :  $\exp(-\Delta W_i)$

Le terme relatif aux effets diélectriques,  $\Delta W_i$ , peut correspondre à la somme des énergies calculée selon Born  $\Delta W_{i,Born}$  <sup>[180]</sup> et/ou celle due au forces images  $\Delta W_{i,image}$ . Cependant, lors de la filtration de l'eau pure ou d'une solution non chargée, les forces images n'interviennent pas.

➤ **Le transport intramembranaire**

Le transport d'un ion à travers des pores d'une membrane de nanofiltration est associé à une densité de flux ionique ( $J_i$ ) qui est considérée comme le résultat de trois composantes [187]:

- La **diffusion ionique**, originaire du gradient de concentration ionique à l'intérieur de la membrane. Elle favorise généralement le transport de tous les ions vers le perméat (si  $c_i^p < c_i^r$ ).
- Une force **d'électro-migration**, suite au gradient du potentiel électrique créé par la charge membranaire et le déplacement d'une espèce chargée (l'ion). Cette force favorise le déplacement des co-ions (charge de même signe que la membrane) et ralentit les contre-ions (charge opposée à la membrane).
- La **convection**, suite au flux du solvant et favorable au déplacement de tous les ions vers le perméat.

$J_i$  est décrit par l'équation de Nernst-Planck étendue (NPE) suivant la relation [188, 189, 190]:

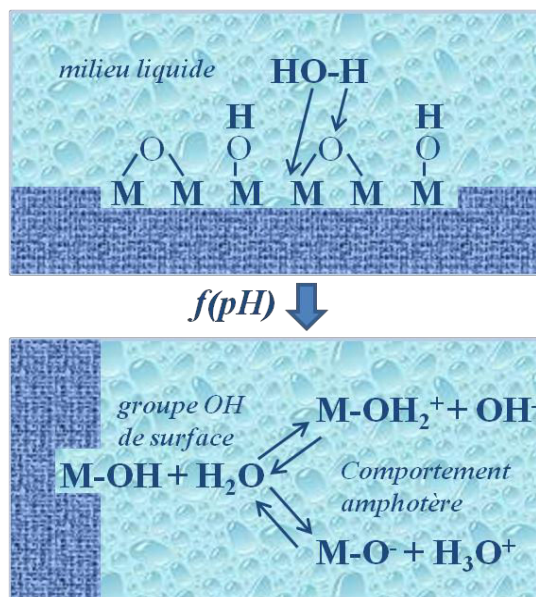
$$\bullet \quad J_i = -K_{i,d} D_{i,\infty} \frac{dc_i}{dx} + K_{i,c} c_i V - \frac{Z_i c_i K_{i,d} D_{i,\infty}}{RT} F \frac{d\psi}{dx} \quad \text{Équation 1-19}$$

Où :  $J_i$  densité de flux ionique ( $\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ),  $K_{i,c}$  et  $K_{i,d}$  sont des coefficients hydrodynamiques traduisant l'influence des parois des pores sur la diffusion et la convection respectivement,  $V$  est la vitesse du fluide.  $D_{i,\infty}$  coefficient de diffusion ionique « effectif » à l'intérieur de la membrane ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $c_i$  concentration ionique « locale » à l'intérieur de la membrane ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $Z_i$  charge de l'ion,  $R$  constante universelle des gaz parfaits,  $8,31 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ ,  $T$  température (K),  $F$  constante de Faraday ( $96485,34 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $\psi$  potentiel électrique « local » à l'intérieur de la membrane, et  $x$  la section transversale de la membrane (m), ( $0 \leq x \leq L_m$ ).

### 3.3.6. Origine de la charge de la surface d'une membrane minérale

La plupart des matériaux membranaires inorganiques, acquièrent une charge de surface lorsqu'ils sont immergés dans un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. Ainsi, lorsque les dimensions des interstices entre les constituants (particules d'oxyde) de la matrice membranaire deviennent comparables à la portée des interactions électrostatiques, on conçoit aisément que la sélectivité de la membrane vis-à-vis d'un mélange de solutés chargés (ions, polyélectrolytes) ne va pas dépendre seulement d'un simple "effet tamis" (c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir), mais aussi des effets de charges électriques découlant de la nature chimique du matériau membranaire.

L'origine de la charge de surface d'une membrane peut provenir du caractère acide ou basique des groupements de surface ou des propriétés amphotères des sites de surface (fonctions hydroxyles à la surface des oxydes métalliques constituant les membranes céramiques (Figure 1-26)). L'adsorption d'espèces chargées (ions, polyélectrolytes, surfactants ioniques) à la surface du matériau peut également être responsable de la charge superficielle. La charge de surface d'une membrane dépend donc non seulement de la nature chimique du matériau membranaire mais également de son environnement physico-chimique [155].



**Figure 1-26 :** Comportement amphotère d'un oxyde métallique : hydratation et formation de la charge électrique en fonction du pH du milieu extérieur [191].

### 3.4. Phénomènes limitant le transfert de matière dans les membranes de filtration

Deux phénomènes conduisent à une perte de performance de filtration des membranes : le colmatage mécanique/physique et celui d'origine biologique.

Ces phénomènes conduisent à un dépôt de matières dans et/ou à la surface de la couche active de la membrane, modifiant ainsi ses propriétés de filtration.

#### ➤ Colmatage physique

Des petites particules ou macromolécules peuvent se déposer mécaniquement sur la surface externe des pores de la phase active formant un dépôt (ou gâteau) ou y être adsorbées [192,193,194]. Ce dépôt engendre une diminution du flux de perméation dans le temps. On considère que l'obstruction des pores précède la croissance du gâteau à la surface de la membrane.

Ce gâteau est caractérisé par une porosité propre, donc par une résistance spécifique qui limite les performances de la membrane. La densité de flux de perméation du solvant pur  $J_0$ , peut s'écrire selon la loi de Darcy :

$$J_0 = \frac{\Delta P}{\mu_p (R_H + R_C)} \quad \text{Équation 1-20}$$

Où  $R_C$  est la résistance additionnelle due au colmatage ( $\text{m}^{-1}$ ),  $R_H$  la résistance hydraulique de la membrane ( $\text{Pa} \cdot (\text{s} \cdot \text{m})^{-1}$ ),  $\mu_p$  la viscosité dynamique du solvant ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ),  $\Delta P$  la pression transmembranaire ( $\text{Pa}$ ).

Il existe deux types de colmatage :

- un colmatage réversible : celui-ci peut être supprimé par simple lavage ou par changement des conditions opératoires,
- un colmatage irréversible : celui-ci correspond à la perte définitive d'une partie de la perméabilité. L'obturation des pores est provoquée soit par des phénomènes physicochimiques (adsorption), ou des phénomènes mécaniques.

#### ➤ Le biofilm

L'accumulation de particules, selon les mécanismes évoqués ci-dessus, crée une disposition favorable au développement de micro-organismes à la surface des membranes ou dans les modules, ce qui peut engendrer le développement d'un biofilm. Celui-ci a pour effet d'augmenter la résistance hydraulique et donc de diminuer les performances de filtration.

Généralement, ce type de colmatage lié au développement d'un biofilm est irréversible, son élimination nécessite un traitement chimique <sup>[195]</sup> et/ou thermique de l'installation.

### 3.5. Etude de la sélectivité des membranes zéolithiques vis-à-vis des solutions contenant des molécules organiques et des sels

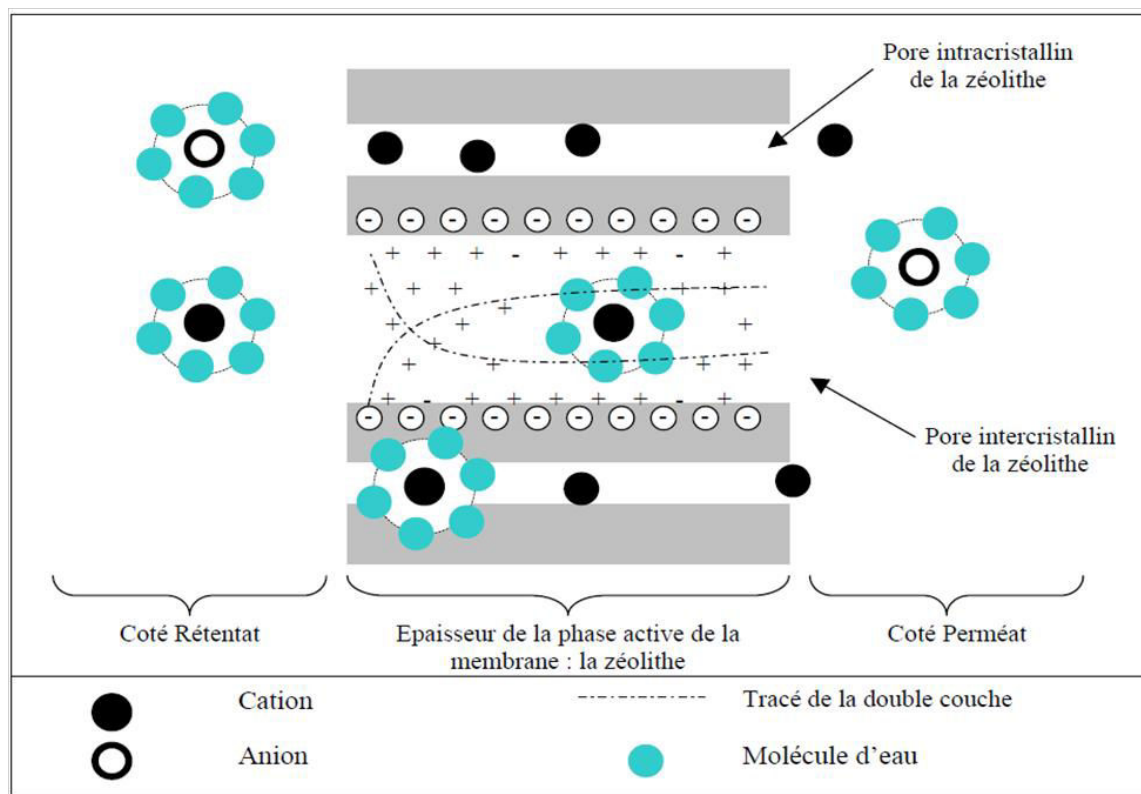
Sur des membranes zéolithiques, le criblage moléculaire, l'adsorption compétitive ainsi que la diffusion sont les principaux critères de séparation <sup>[196,197,198]</sup>.

Li et al. <sup>[152]</sup> ont étudié la rétention de solutions salines à l'aide d'une membrane **MFI**. Le diamètre des pores intracristallins de la zéolithe est plus petit que la taille des ions hydratés. Le transport des ions hydratés s'effectue donc au travers des pores intercristallins de la zéolithe dont la taille est plus grande que celle des ions hydratés. Ces ions sont entourés de molécules d'eau, ce qui accroît leur encombrement stérique et donc potentiellement leur rétention <sup>[199]</sup>. A partir de des plusieurs sels ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{AlCl}_3$ ) présents à une concentration de 0,1 M, les rétentions des différents ions ont été déterminées,  $\text{Na}^+$  (21,6%),  $\text{K}^+$  (21,9%),  $\text{Mg}^{2+}$  (68,6%),  $\text{Ca}^{2+}$  (57,6%) et  $\text{Al}^{3+}$  (96,2%).

Les petits ions tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont en mesure de passer dans les pores intracrystallins de la zéolithe mais leur diffusivité doit être extrêmement faible en raison de la forte incidence de la structure de la zéolithe sur les ions chargés présents dans les canaux [152,197].

La rétention complète d'ions hydratés peut se produire sur une membrane parfaite c'est-à-dire sans pore intercrystallin, sans micro-défaut, et seulement si les molécules d'eau sont étroitement liées avec l'ion lors de la diffusion. Dans ce cas, ce sont des membranes qui peuvent être considérées comme denses.

Comme illustré en Figure 1-27, le transport des ions au travers des pores intercrystallins dont la surface est chargée, est limité par la superposition des doubles couches électriques se formant à l'intérieur des pores. Pour une membrane zéolithique, la rétention d'un ion ainsi que le flux de perméation du solvant dépendent non seulement de la taille et de la densité de charge du soluté mais aussi de l'épaisseur de la double couche électrique. Ce dernier paramètre est fonction de la force ionique et de la température de la solution aqueuse.



**Figure 1-27** : Illustration du transport de la molécule d'eau et des ions à travers une membrane **MFI** [152].

Li et al. [152] exploitent le nombre d'hydratation dynamique apparent (NHDA) pour expliquer les propriétés de sélectivité d'une membrane d'osmose inverse type **MFI**. Le NHDA d'un ion est le nombre de molécules d'eau fortement liées à cet ion qui se déplacent avec lui lors de la diffusion. Cette caractéristique augmente avec la densité de charge suivant l'ordre :  $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ . Etant donné que les pores intercrystallins présentent une distribution de taille, le

nombre de pores intercrystallins perméables aux ions est inversement proportionnel à la taille des ions hydratés ou au NHDA. Par conséquent, la rétention des ions augmente suivant l'ordre :  $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ . Les rétentions des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont proches car ces deux ions possèdent une taille d'ion hydraté comparable : respectivement, 0,366 nm et 0,420 nm.

Li et al. <sup>[200,201]</sup> proposent une séparation des ions par osmose inverse sur une membrane type **MFI** en s'appuyant sur l'accès limité des ions hydratés aux pores de la zéolithe. Ils s'appuient également sur la diffusion compétitive de l'eau et des ions dans les canaux de la zéolithe.

Li et al. <sup>[201]</sup> ont étudié le traitement d'une solution saline par osmose inverse en utilisant une membrane zéolithique de type **MFI**. A partir de des plusieurs sels ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CsCl}$  et  $\text{RbCl}$ ) présents à une concentration de 0,1 M, les rétentions des différents ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Rb}^+$ ) ont été déterminées (> 95 %).

Li et al. <sup>[50,123]</sup> ont étudié la rétention du sodium dans une solution pure ( $\text{NaCl}$ ), et dans une solution de sels mixtes dont l'anion commun est le chlorure ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) ainsi que dans une solution de sels binaires en modifiant soit le cation soit l'anion ( $\text{NaCl} + \text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{NaCl} + \text{NaBr}$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Dans un premier temps, la rétention du chlorure de sodium dans la solution pure consiste à étudier la rétention du sodium sur une membrane MFI <sup>[50,152]</sup> à partir d'une solution saline de  $\text{NaCl}$  à 0,01M. Avec une pression transmembranaire de 21 bar, la rétention du chlorure de sodium est égale à 76,7%. Au cours de cette expérience (réalisée sur une centaine d'heures), une diminution du flux de solvant et une augmentation du taux de rétention sont observées. Il est probable que les ions hydratés entrent dans les pores de la zéolithe et se lient à la surface du pore gênant ainsi la diffusion des molécules d'eau et réduisant, par conséquent le flux de solvant. Le chevauchement des doubles couches électriques peut se développer, au cours de l'expérience, dans les pores intercrystallins en raison de l'adsorption d'ions sur la surface externe des cristaux de zéolithe. La superposition des doubles couches peut limiter le transport des ions, tout en permettant aux espèces électriquement neutres de pénétrer librement <sup>[50,202]</sup>. Les ions adsorbés et la superposition des doubles couches peuvent aussi ralentir le transport de l'eau à travers les pores intercrystallins en raison de l'interaction entre les molécules d'eau polarisées et la surface fixe chargée dans un espace confiné, impliquant une augmentation de la rétention.

A partir d'une même membrane **MFI**, la rétention du  $\text{Na}^+$  a été déterminée, cette fois-ci, à partir d'une solution de sels mixtes contenant  $\text{NaCl}$  0,01M,  $\text{KCl}$  0,01M,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,01M,  $\text{CaCl}_2$  0,01M et  $\text{MgCl}_2$  0,01M. La rétention de l'ion sodium chute à 58,1%, pour une pression transmembranaire de 24 bar. La présence de cations supplémentaires dans la solution de chlorure



de sodium joue un rôle important dans la rétention de l'ion sodium. Au cours de cette l'expérience, la diminution de la rétention de  $\text{Na}^+$  s'explique principalement par la diminution de l'épaisseur de la double couche diffuse en vertu d'une force ionique élevée [203], qui a ouvert des larges pores intercrystallins offrant une moindre résistance pour le passage des ions [50]. De plus, comme le nombre d'hydratation (le nombre de molécules d'eau associées à un ion particulier) de  $\text{Na}^+$  est indépendant de la concentration en sel [204], l'effet de la concentration en ions sur l'exclusion de taille dans les pores de la zéolithe est probablement insignifiant.

Une troisième expérience a été effectuée à partir de solutions de mélanges binaires de sels, ( $\text{NaCl} + \text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{NaCl} + \text{NaBr}$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). La présence des ions di et trivalents (par exemple  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans la solution  $\text{NaCl}$  induit des effets notables sur les flux de perméation de l'eau et sur le taux de rétention de  $\text{Na}^+$  à travers les membranes zéolithiques, tandis que les contre-ions ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ ) ont une influence minimale sur ces deux paramètres. Une forte diminution de la rétention de  $\text{Na}^+$  et du flux de perméation de l'eau est observée en présence des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Cette diminution est expliquée par l'adsorption des cations di et trivalents sur la surface de la zéolithe et un fort effet d'écrantage sur la charge de surface de la membrane [123].

Chevereau et al. [205] proposent une séparation des ions sur une membrane de nanofiltration ou ultrafiltration à bas seuil de coupure de type **MOR**, des essais de filtration ont été réalisés sur deux pilotes de filtration.

La première étude vise à étudier la sélectivité de la membrane vis-à-vis des sels monovalents. Les premiers essais effectués montrent que la membrane mordénite initialement synthétisée ne retient pas les sels monovalents halogénés. Néanmoins, sur cette membrane, après filtration d'une solution de carbonate de sodium, les sels monovalents ( $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ) sont retenus. Les propriétés de filtration des membranes sont significativement modifiées par le traitement aux carbonates. Après un lavage acide, la membrane retrouve ses propriétés initiales (c'est-à-dire rétention des sels monovalents nulle) [135,205].

D'après les résultats obtenus via la filtration d'une solution de vitamine B12 (rétention nulle), avant et après le traitement avec la solution de carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), la rétention des ions monovalents ne peut être due qu'aux effets stériques. La filtration de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  modifie la chimie de surface, spécifiquement les groupements de surface (espèces hydroxyles ou aluminols). Une deuxième étude a ensuite été réalisée pour connaître la sélectivité d'une membrane mordénite vis-à-vis de sels divalents comme par exemple le sulfate de sodium. Les résultats obtenus ont montré que la rétention d'une solution de sulfate de sodium est également influencée par une modification de l'état de surface de la membrane suite à un traitement alcalin [205].

L'étude de la séparation de mélanges binaires et ternaires (constitués d'un sel divalent et de 1 ou 2 sel(s) monovalent(s)) révèle une influence significative de la chimie de surface sur la rétention des ions divalents. Les rétentions des différents ions présents en solution semblent être corrélées aux forces de Van der Waals existant entre les ions hydratés et la surface. L'énergie de répulsion entre la surface et ces ions peut être minimisée pour des ions possédant une forte polarisabilité. Ceci conduit à un passage facilité au travers de la membrane. Néanmoins, la rétention des ions sulfates ne semble pas dépendre de l'énergie d'hydratation des autres sels monovalents présents en solution <sup>[205]</sup>.

Plus récemment, Zhu et al. <sup>[206]</sup> ont étudié la rétention de solutions salines à l'aide d'une membrane **MFI**. Le dessalement à travers de cette membrane a été étudiée pour des solutions de NaCl avec différentes concentrations (3, 35, 50, 70 et 90 g.L<sup>-1</sup>). Une rétention élevée de Na<sup>+</sup> (~ 82%) a été obtenue pour une solution de NaCl (3 g.L<sup>-1</sup>), pour une pression de 70 bar et à température ambiante. L'élévation de la température de fonctionnement induit une augmentation du flux de perméation de la membrane zéolithique, mais il a conduit à une diminution de la rétention de l'ion sodium. Lors de l'augmentation de la concentration de la solution de NaCl, la rétention de Na<sup>+</sup> et le flux de perméation ont diminué.

Zhu et al. <sup>[207,208]</sup> ont ensuite étudié les performances de dessalement d'une membrane MFI avec une solution d'eau de mer sur une longue période d'environ 180 jours, à une pression constante de 7 bars et à différentes températures. La rétention à travers cette membrane est élevée (> 93%) pour tous les ions majeurs contenus dans l'eau de mer, et principalement pour les ions Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> (excepté pour K<sup>+</sup>, 83%) pour une température égale à 22 °C. Les auteurs ont également montré une baisse continue de la rétention des différents ions avec l'augmentation de la température de 22 °C à 90 °C et ont noté une diffusion sélective des ions au travers de la membrane zéolithique dépendant de la taille des ions, ceci pour les différentes températures testées. De cette étude il ressort que les plus gros ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> sont moins sensibles à la température que les petits ions Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>.

Garofalo et al. <sup>[209]</sup> ont étudié la filtration de solutions salines (NaCl) de différentes concentrations à l'aide d'une membrane **MFI** et ainsi ils ont déterminé le flux de perméation et la rétention pour différentes concentrations (10 g.L<sup>-1</sup> (0,2 M) et 35 g.L<sup>-1</sup> (0,6 M)). Pour la solution la moins concentrée, un flux de perméation de 7 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> et une rétention de Na<sup>+</sup> de 99% ont été obtenus. Par contre en augmentant la concentration en NaCl, une légère diminution du flux de perméation (5,2 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>) et de la rétention (96%) ont été observés.

Comme nous venons de le voir, la nature des interactions est importante lorsque le comportement d'un soluté dans un mélange ionique est significativement différent du



comportement de ce même soluté seul dans un solvant identique. Deux phénomènes <sup>[210]</sup> peuvent expliquer ces interactions :

- un couplage des flux des différents solutés : le soluté ayant le flux le plus élevé <sup>[210]</sup> entraîne les autres solutés avec lui à travers la membrane,
- l'interaction d'un ou plusieurs des solutés avec la membrane peut modifier les propriétés de la membrane.

Ainsi, la rétention des solutés par les membranes zéolithe dépend d'un grand nombre de facteurs liés à la fois à la membrane (structure, composition de la zéolithe, charge de surface, polarité, acidité, hydrophobicité) et au soluté (nature, polarité, énergie d'hydratation, taille, structure, charge). Les conditions opératoires, telles que la pression appliquée, la température, la concentration ainsi que le débit sont des paramètres qui influent également sur le passage des solutés au travers d'une membrane <sup>[211]</sup>.

## **4. Conclusion**

Ce premier chapitre a présenté l'état de l'art du domaine des revêtements zéolithiques et de la filtration membranaire. Dans un premier temps et suite à une introduction sur les solides microporeux, nous avons choisi de présenter les zéolithes et en particulier ceux de types **MFI**, **FAU**, et **MOR** sélectionnées au cours de cette thèse. Les matériaux zéolithiques tels que films et membranes ont été ensuite présentés. Cependant, nous avons détaillé la synthèse des films et couches zéolithiques en suivant deux méthodes : la synthèse in-situ et l'ensemencement et croissance secondaire. Nous avons abordé par la suite la zéolithisation de supports en  $\alpha$ -alumine ainsi que les différentes propriétés et géométries de ces supports. Les films et membranes monocouches ou bicouche supportés par des substrats en alumine ont ensuite été détaillé ainsi que leurs différentes applications.

D'un autre coté et suite à une généralité sur les membranes de filtration, nous avons cité les différents types de membranes minérales, suivie par la structure, la géométrie et les modes de fonctionnement de membranes de filtration. Cette étude bibliographique nous a permis d'émettre quelques conclusions sur la sélectivité des membranes zéolithiques vis-à-vis des solutions contenant des molécules organiques et des sels afin de comprendre les phénomènes de transfert qui régissent la sélectivité de ces membranes.

De suite, l'objectif de cette thèse a consisté sur la préparation des membranes de nanofiltration formées d'une mono ou bicouche de zéolithes de type **MFI**, la Faujasite (**FAU**) et la mordénite (**MOR**) à l'intérieur d'un tube en  $\alpha$ -alumine. Ces films zéolithiques ainsi obtenus feront l'objet de nombreuses caractérisations microstructurales et texturales. Une seconde étape

se focalisera par la suite sur l'étude de la filtration membranaire. Ces travaux seront présentés dans les trois chapitres précédents. Une conclusion générale ainsi qu'une mise en perspective de nos travaux seront présentés en fin de ce manuscrit.

## Références bibliographiques

---

- [1] A. F. Cronstedt, Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. Stockholm, **1756**, pp. 120–123.
- [2] P.A. Wright, J. M. Thomas, A.K. Cheetham, A.K. Nowak, *Nature*, 318, **1985**, 611.
- [3] R. Aiello, J. Nagy, G. Giordano, A. Katovic, F. Testa, *Comptes Rendus de Chimie*, 8, **2005**, 321.
- [4] J. Patarin, H. Kessler, J.L. Guth, *Zeolites*, 10, **1990**, 674.
- [5] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia, *Nature*, 431, **2004**, 287.
- [6] International Zeolite Association in <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [7] W.M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworth: London, **1987**.
- [8] R.M. Milton, US Patent, 2882243 et 2882244, **1953**.
- [9] B.M. Lok, T.R. Cannan, C.A. Messina, *Zeolites*, 3, **1983**, 282-291.
- [10] R.F. Lobo, S.I. Zones, M.E. Davis, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 21, **1995**, 47-78.
- [11] R. Szostak, « Molecular Sieves », 2nd edition, Blackie Academic & Professional, London, **1998**.
- [12] J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey, in « New developments in zeolites science and technology, Y. Murakami, A. Ijima, J.W. Ward (Eds.), Proc 7th Intl Zeolite Conference », Kodansha, Tokyo, **1986**, 121-128.
- [13] J.L. Guth, H. Kessler, dans : « Catalysis and Zeolites », J. Weitkamp, L. Puppe (Eds.), Springer, Berlin, **1999**, 1.
- [14] B. Mutaftschiev dans : « The Atomic Nature of Crystal Growth », Materials Science, Springer, Berlin, **2001**.
- [15] M.W. Anderson, J.R. Agger, J.T. Thornton, N. Forsyth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, **1996**, 1210.
- [16] J.R. Agger, N. Pervaiz, A.K. Cheetham, M.W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, **1998**, 10754.
- [17] S. Dumrul, S. Bazzana, J. Warzywoda, R.R. Biederman, A. Sacco, Jr., *Microp. Mesop. Mater.*, 54, **2002**, 79.
- [18] R. Brent, M.W. Anderson, *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, 47, **2008**, 5327.
- [19] H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, *Tenside, Surfactants, Detergents*, 33, **1996**, 385.
- [20] A. Dyer, « An Introduction to Zeolite Molecular Sieves », John Wiley and Sons, Chichester, **1988**, 149.
- [21] J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, Z. Konza, V. Tubac (Eds.), DecaGen Ltd, Zseged, **1998**, 192.

- [22] C. Marcilly, *J. Catal.*, 216, **2003**, 47.
- [23] H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds), Elsevier, **2001**.
- [24] P.J. Kunkeler, D. Moeskops, H. van Bekkum, *Micropor. Mater.*, 11, **1997**, 313.
- [25] O. Vigil, H. Heredia, F. Leccabue, B.E. Watts, *Phys. Stat. Sol.*, 135, **1993**, K71.
- [26] H.W. Hillhouse, M.T. Tuominen, *Microp. Mesop. Mater.*, 47, **2001**, 39.
- [27] M.E. Davis, *Nature*, 417, **2002**, 813.
- [28] M. Tsapatsis, *AIChE Journal*, 48, **2002**, 654.
- [29] O. Terasaki, K. Yamazaki, J.M. Thomas, T. Ohsuna, D. Watanabe, J.V. Sanders, J.C. Barry, *Nature*, 330, **1987**, 58.
- [30] G. Binder, L. Scandella, J. Kritzenberger, J. Gobrecht, J.H. Koegler, R. Prins, *J. Phys. Chem. B*, 101, **1997**, 483.
- [31] R.J. Argauer, M. Kensington, G.R. Landolt, N.J. Audubon, Rapport in US patent Office, **1972**.
- [32] H. Nakamoto, H. Takahashi, *Chemistry Letters*, **1981**, 1013–1016.
- [33] A. Alshebani, Développement de membranes céramiques pour la séparation des gaz. Fibres creuses et composites mésoporeux de nouvelle génération, thèse à l'Université Claude Bernard - LYON, page 49, **2008**.
- [34] J.L. Guth, P. Caullet, *J Chim Phys*, 83, **1986**, 155-175.
- [35] R. J. Argauer, G. R. Landolt, U.S. Patent 3702886, **1972**.
- [36] J.B. Nagy, P. Bodart P, I. Hannus, I. Kiricsi, DecaGen Ltd, Hungary, **1998**, 148-180.
- [37] G. Bergerhoff, H. Koyama, W. Nowacki, *Experientia*, 12, **1956**, 418-419.
- [38] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites*, 10, **1990**, 546–552.
- [39] W. M. Meier, *Zeitschrift für Kristallographie*, 115, **1961**, 439-450.
- [40] J. Lecomte, A. Finiels, P. Geneste, C. Moreau, *Applied Catalysis A :General*, 168, **1998**, 235-241.
- [41] H. Sasaki, Y. Oumi, K. Itabashi, B. Lu, T. Teranishi, T. Sano, *Journal of Material Chemistry*, 13, **2003**, 1173-1179.
- [42] M. Tanno, US Patent 4087375, **1978**.
- [43] R.M. Barrer, *Journal of the Chemical Society*, 127, **1948**, 2158-2163.
- [44] K. Suzuki, Kiyozumi, T. Sekine, K. Obata, Y. Shindo, S. Shin, *Chemical Express*, 5, **1990**, 793-796.
- [45] T. Bein, *Chemistry of Materials*, 8, **1996**, 1636–1653.
- [46] O. Öhrman, J. Hedlund, V. Msimang, K. Möller, *Microp. Mesop. Mater.*, 78, **2005**, 199.
- [47] S. Li, J. Sun, Z. Li, H. Peng, D. Gidley, E. Ryan, Y. Yan, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 11689.

- [48] J. Hedlund, M. Noack, P. Kölsch, D. Creaser, J. Caro, J. Sterte, *J. Membr. Sci.*, 159, **1999**, 263.
- [49] K. Sato, K. Sugimoto, T. Nakane, *J. Memb. Sci.*, *J. Memb. Sci.*, 310, **2008**, 161.
- [50] L. Li, J. Dong, T. Nenoff, R. Lee, *J. Membr. Sci.*, 243, **2004**, 401-404.
- [51] A. Basile, F. Gallucci, *Membranes for Membrane Reactors*; livre 1ed, **2011**, p 243-264.
- [52] M. Zhou, B. Zhang, X. Liu, *Chinese Science Bulletin*, 53, **2008**, 801–816.
- [53] W. Shan, Y. Zhang, W. Yang, C. Ke, Z. Gao, Y. Ye, Y. Tang, *Microp. Mesop. Mater.*, 69, **2004**, 35.
- [54] J. Sterte, J. Hedlund, D. Creaser, O. Öhrman, W. Zheng, M. Lassinantti, Q. Li, F. Jareman, *Catal. Today*, 69, **2001**, 323.
- [55] L.C. Boudreau, M. Tsapatsis, *Chemistry of Materials*, 9, **1997**, 1705–1709.
- [56] H. Suzuki, U.S. Patent 4699892, **1987**.
- [57] H. Jiang, B. Zhang, Y. Lin, Y. Li, *Chinese Science Bulletin*, 49, **2004**, 2547–2554.
- [58] R. Cai, Y. Yan, *Corrosion*, 64, **2008**, 271–278.
- [59] Z. Wang, Y. Yan, *Microporous and Mesoporous Materials*, 48, **2001**, 229–238.
- [60] Y. Yan, M. E. Davis, G. R. Gavalas, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, **2012**, 1652–1661.
- [61] J. Dong, Y. S. Lin, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, **1998**, 2404–2409.
- [62] G. J. Myatt, P. M. Budd, C. Price, S. W. Carr, *Journal of Materials Chemistry*, 2, **1992**, 1103–1104.
- [63] J.C. Jansen, D. Kashchiev, A. Erdem-Senatalar, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 85, **1994**, 215–250.
- [64] T. Sano, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, M. Watanabe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 65, **1992**, 146–154.
- [65] M.J.M. Mies, E.V. Rebrov, J.C. Jansen, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, *Microporous and Mesoporous Materials*, 106, **2007**, 95–106.
- [66] J. H. Koegler, H. van Bekkum, J. C. Jansen, *Zeolites*, 19, **1997**, 262–269.
- [67] V. Valtchev, S. Mintova, L. Konstantinov, *Zeolites*, 15, **1995**, 679–683.
- [68] M. Tsapatsis, T. Okubo, M. Lovallo, M. E. Davis, *MRS Online Proceedings Library*, 371, **1994**, 21.
- [69] M.C. Lovallo, M. Tsapatsis, T. Okubo, *Chemistry of Materials*, 8, **1996**, 1579–1583.
- [70] M.C. Lovallo, M. Tsapatsis, *AIChE Journal*, 42, **1996**, 3020–3029.
- [71] J. O'Brien-Abraham, M. Kanazashi, Y.S. Lin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 105, **2007**, 140–148.

- [72] G. Xomeritakis, Z. Lai, M. Tsapatsis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, **2000**, 544–552.
- [73] J. Choi, S. Ghosh, Z. Lai, M. Tsapatsis, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, **2006**, 1154–1158.
- [74] Y. Liu, Y. Li, W. Yang, *Chemical Communications*, **2009**, 1520.
- [75] M.C. Lovallo, A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *AIChE Journal*, 44, **1998**, 1903–1913.
- [76] A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *Chemistry of Materials*, 10, **1998**, 2497–2504.
- [77] J. Hedlund, *Journal of Porous Materials*, 7, **2000**, 455–464.
- [78] J. L. Hang Chau, C. Tellez, K. L. Yeung, K. Ho, *Journal of Membrane Science*, 164, **2000**, 257–275.
- [79] I. Kumakiri, T. Yamaguchi, S. Nakao, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, **1999**, 4682–4688.
- [80] G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Microporous and Mesoporous Materials*, 62, **2003**, 211–220.
- [81] J. Hedlund, B. J. Schoeman, J. Sterte, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 105, **1997**, 2203–2210.
- [82] J. Hedlund, S. Mintova, J. Sterte, *Microporous and Mesoporous Materials*, 28, **1999**, 185–194.
- [83] Y. Li, W. Yang, *Journal of Membrane Science*, 316, **2008**, 3–17.
- [84] H. Katsuki, S. Furuta, S. Komarneni, *Journal of Porous Materials*, 8, **2001**, 5–12.
- [85] J. Motuzas, A. Julbe, R. D. Noble, A. van der Lee, Z. J. Beresnevicius, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92, **2006**, 259–269.
- [86] A. Julbe, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 168, **2007**, 181–219.
- [87] S. Aguado, J. Gascon, J. C. Jansen and F. Kapteijn, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 120, **2009**, 170–176.
- [88] J. Caro and M. Noack, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 115, **2008**, 215–233.
- [89] E. Piera, A. Giroir-Fendler, J.A. Dalmon, H. Moueddeb, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, *J Membr Sci*, 142, **1998**, 97–109.
- [90] N. Nishiyama, M. Ichioka, Y. Egashira, K. Ueyama, L. Gora, W. Zhu, F. Kapteijn, J. Moulijn, Chapitre de Anne Julpe. In Proc ICIM8- 8th International Conference on Inorganic Membranes; Cincinnati, OH, (USA). Y.S. Lin, F.T. Akin (eds.), **2004**, 216.
- [91] T.C. Bowen, H. Kalipcilar, J.L. Falconer, R.D. Noble, *J Mater Sci*, 215, **2003**, 235–247.
- [92] R. Lai R, Y. Yan, G.R. Gavalas, *Microp Mesop Mater*, 37, **2000**, 9–19.
- [93] Z. Lin, J. Rocha, A. Navajas, C. Tellez, J. Coronas, J. Santamaria, *Microp Mesop Mater*, 67, **2004**, 79–86.

- [94] R. Dittmeyer, V. Hollein, K. Daub, *J Molecular Catalysis A: Chemical*, 173, **2001**, 135-184.
- [95] A. Julbe, *Stud Surf Sci Catal*, 157, **2005**, 135-160.
- [96] P. Gorgojo, O. de la Iglesia, J. Coronas, R. Mallada, M. Menendez (Eds.), *Elsevier: Amsterdam, Membrane Science and Technology Series*, 13, **2008**, 135-175.
- [97] A. Tavolaro, A. Julbe, C. Guizard, A. Basile, L. Cot, E. Driolli, *Journal of Materials Chemistry*, 10, **2000**, 1131-1137
- [98] M.A. Salomon, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, *Chemical Communications*, 1, **1998**, 125-126.
- [99] E. Piera, M.A. Salomon, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, *Journal of Membrane Science*, 149, **1998**, 99-114.
- [100] M.P. Bernal, E. Piera, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaria, *Catalysis Today*, 56, **2000**, 221-227.
- [101] Y. Zhang, Z. Xu, Q. Chen, *Journal of Membrane Science*, 210, **2002**, 361-368.
- [102] M. Arruebo, R. Mallada, M.P. Pina, A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre (Eds.), *CRC Press: New York*, **2008**.
- [103] M. Kazemimoghadam, *Desalination*, 251, **2010**, 176-180
- [104] M. Kazemimoghadam, T. Mohammadi, *Desalination*, 260, **2010**, 276-279.
- [105] S. Li, V.A. Tuan, R.D. Noble, J.L. Falconer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, **2001**, 4577-4585.
- [106] M. Pan, Y.S. Lin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 43, **2001**, 319-327.
- [107] M. Kanezashi, J. O'Brien, Y.S. Lin, *Journal of Membrane Science*, 286, **2006**, 213-222.
- [108] M. Lassinantti, J. Hedlund, J. Sterte, *Microporous and Mesoporous Materials*, 38, **2000**, 25-34.
- [109] J.L.H. Chau, C. Tellez, K.L. Yeung, K. Ho, *Journal of Membrane Science*, 164, **2000**, 257-275.
- [110] L. Casado, R. Mallada, C. Téllez, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaria, *Journal of Membrane Science*, 216, **2003**, 135-147.
- [111] M. Matsukata, US Patent 0012505, **2001**.
- [112] M. Matsukata, K.I. Sawamura, T. Shirai, M. Takada, Y. Sekine, E. Kikuchi, *Journal of Membrane Science*, 316, **2008**, 18-27.
- [113] X. Lin, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Chemical communications*, 11, **2000**, 957-958.
- [114] Z. Lai, M. Tsapatsis, J.P. Nicolich, *Advanced Functional Materials*, 14, **2004**, 716-729
- [115] J. Dong, E. A. Payzant, M. Z. C. Hu, D. W. Depaoli, Y. S. Lin, *Journal of Materials Science*, 38, **2003**, 979-985.

- [116] S. Alfaro, M. Arruebo, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, **2001**, 195–200.
- [117] T. Matsufuji, N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Catalysis Today*, 56, **2000**, 265–273.
- [118] N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 24, **1995**, 1967–1968.
- [119] X. Zhang, H. Liu, K. L. Yeung, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, **2005**, 1034–1038.
- [120] Ó. de la Iglesia, S. Irusta, R. Mallada, M. Menéndez, J. Coronas, J. Santamaría, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, **2006**, 318–324.
- [121] N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Microporous Materials*, 7, **1996**, 299–308.
- [122] E. Kikuchi, K. Yamashita, S. Hiromoto, K. Ueyama, M. Matsukata, *Microporous Materials*, 11, **1997**, 107–116.
- [123] L. Li, N. Liu, B. McPherson, R. Lee, *Desalination*, 228, **2008**, 217–225.
- [124] S. Li, V.A. Tuan, J.L. Falconer, R.D. Noble, *Microporous and Mesoporous Materials*, 53, **2002**, 59–70.
- [125] F. Guillou, L. Rouleau, G. Pirngruber, V. Valtchev, *Microporous and Mesoporous Materials*, 119, **2009**, 1–8.
- [126] Z. Cheng, E. Gao, H. Wan, *Chem. Commun.*, **2004**, 1718 – 1719.
- [127] A. Huang, N. Wang, J. Caro, *Journal of Membrane Science*, 389, **2012**, 272– 279.
- [128] G. Zhu, Y. Li, H. Zhou, J. Liu, W. Yang, *Materials Letters*, 62, **2008**, 4357–4359.
- [129] R. Lai, G.R. Gavalas, *Microporous and Mesoporous Materials*, 38, **2000**, 239–245.
- [130] H. Lee, P.K. Dutta, *J. Phys. Chem. B*, 106, **2002**, 11898–11904.
- [131] J. White, P.K. Dutta, K. Shqau, H. Verweij, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, **2008**, 389–398.
- [132] A. Nouri, M. Jafari, M. Kazemimoghadam and T. Mohammadi, *Chem. Eng. Technol.*, 37, **2014**, 317 –324.
- [133] S. Shirazian, S. Ghafarnejad Parto and S. N. Ashrafizadeh, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2014**, 11, 793 – 803.
- [134] S. Shirazian and S. N. Ashrafizadeh, *Fuel*, 148, **2015**, 112 – 119.
- [135] E. Chevereau, L. Limousy, P. Dutounié, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, **2011**, 4003–4010.
- [136] C. Zhang, Z. Hong, J. Chen, X. Gu , W. Jin, N. Xu, *Journal of Membrane Science*, 389, **2012**, 451– 458.



- [137] S. Sabbani, D. Gallego-Perez, A. Nagy, W.J. Waldman, D. Hansford, P.K. Dutta, *Microporous and Mesoporous Materials*, 135, **2010**, 131–136.
- [138] H. Li, J. Xu, J. Wang, J. Yang, K. Bai, J. Lu, Y. Zhang, D. Yin, *Journal of Membrane Science*, 471, **2014**, 84–93.
- [139] Z. Xu, Q. Chen, G. Lu, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 11, **2002**, 171–179.
- [140] B. Zhu, J.H. Kim, Y.H. Na, I.S. Moon, G. Connor, S. Maeda, G. Morris, S. Gray, M. Duke, *Membranes*, 3, **2013**, 155–168.
- [141] W.F. Lai, E.W. Corcoran, Jr. Compositions Having Two or More Zeolite Layers, U.S. Patent 6037292, **2000**.
- [142] M. A. Salomón, M. Menéndez, J. Santamaría, *Chemical Communications*, **1998**, 125–126.
- [143] N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J.Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, **2012**, 1–8.
- [144] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, J.Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 166, **2013**, 79–85.
- [145] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Microporous Mesoporous Materials*, 172, **2013**, 36– 43.
- [146] T.J. Daou, N. Lauridant, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Chemical Engineering Journal*, 234, **2013**, 66–73.
- [147] X. Dong, H. Wang, Z. Rui, Y.S. Lin, *Chemical Engineering Journal*, 268, **2015**, 219–229.
- [148] A. Huang, N.Wang, J. Caro, *Chem. Commun.*, 48, **2012**, 3542–3544.
- [149] A. Huang, N.Wang, J. Caro, *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, **2012**, 294–301.
- [150] H. Wang, X. Dong, Y.S. Lin, *Journal of Membrane Science*, 450, **2014**, 425– 432.
- [151] S. Aguado, A.C. Polo, M.P. Bernal, J. Coronas, J. Santamaria, *Journal of Membrane Science*, 240, **2004**, 159–166.
- [152] L. Li, J. Dong, T.M. Nenoff, R. Lee, *Desalination*, 170, **2004**, 309–316.
- [153] R. Mallada, M. Menendez; MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY SERIES; Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications; livre, 1ed **2008**, p. 160–169.
- [154] A. Szymczyk, P. Fievet, Les procédés de filtration membranaire appliqués au traitement des eaux dans : Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées – Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation chimique. Editeur : Presses Universitaires de Franche-Comté, Ouvrage coordonné par G. Crini et P.M. Badot. Chapitre 2, **2007**.
- [155] P. Fievet, G. Crini, Ultrafiltration assistée par du chitosane pour complexer des ions

- métalliques. Méthode et intérêts – Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application. Editeur : Presses Universitaires de Franche-Comté, Ouvrage coordonné par G. Crini, P.M. Badot et E. Guibal. Chapitre 11, **2009**.
- [156] Les Cahiers du CFM n°4, « Membranes et Electrochimie », Editeur AMD Coordinateurs : Maxime Pontié / Christian Larchet (Juillet **2008**).
- [157] R. Soria, *Catal Today*, 25, **1995**, 285-290.
- [158] K. Keizer, H. Verweij, *Chemtech Jan*, **1996**, 37-41.
- [159] H.P. Hsieh, *Membranes Materials and Processes*, 84, **1990**, 1-18.
- [160] P. Lescoche, J.Y. Bergel, F.T. Akin, (Eds.) YSL: Proceedings of the Eighth International Conferences on Inorganic Membranes In (ICIM 8th- 2004); USA, July 2004. Cincinnati, OH; **2004**.
- [161] J. Sekulic, J.E. Ten Elshof, D.H.A.A. Blank, *Advanced materials*, 16, **2004**, 1546-1550.
- [162] Y. Hao, J. Li, X. Yang, X. Wang, L. Lu, *Mater Sci Eng A*, 367, **2004**, 243-247.
- [163] J. Ramsay, A. Giroir-Fendler, A. Julbe, J.A. Dalmon, vol. Brevet N° 9405562; **1994**.
- [164] S. Miachon, E. Landrison, M. Aouine, Y. Sun, I. Kumakiri, Y. Li, O.P. Prokopov, N. Guilhaume, A. Giroir-Fendler, H. Mozzanega, J.A. Dalmon, *J Membr Sci*, 281, **2006**, 228-238.
- [165] A. Alshebani, M. Pera-Titus, T. Schiestel, E. Landrison, S. Miachon, J.A. Dalmon, *Microp Mesop Mater*, 197, **2008**, 197-205.
- [166] S. Miachon, P. Ciavarella, L.V. Dy, I. Kumakiri, K. Fiaty, Y. Schuurman, J.A. Dalmon, *J Membr Sci*, 298, **2007**, 71-79.
- [167] A. Alshebani, Développement de membranes céramiques pour la séparation des gaz. Fibres creuses et composites mésoporeux de nouvelle génération, thèse à l'Université Claude Bernard - LYON, page 33, **2008**.
- [168] Les cahiers du CFM n°2, « Micro et Ultrafiltration : conduite des essais pilotes ». Traitements des eaux et effluents. Coordinateurs : Philippe Aptel / Philippe Moulin / Francis Quemeneur, (Avril **2002**).
- [169] A.I. Schäfer, N. Andritsos, A.J. Karabelas, E.M.V. Hoek, R. Schneider, M. Nyström, Fouling in Nanofiltration, in: T.D.W. A. I. Schäfer, A. G. Fane (Ed.) Nanofiltration – Principles and Applications, *Elsevier*, **2004**, 169-239.
- [170] A. Arlzone, Ph. D, Revue de littératures procédées de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, revue de littérature, **2008**.

- [171] J.M. Berland, C. Juery; Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau ; Art Décembre **2002**, 9-11.
- [172] A. Maurel, Techniques séparatives à membranes : Considérations théoriques ; art de technique de l'ingénieur, 2790, **1993**, 3-4.
- [173] A. Szymczyk, N. Fatin-Rouge, P. Fievet, C. Ramseyer, A. Vidonne, *J. Membr. Sci.*, 287, **2007**, 102-110.
- [174] J.D. Ferry, Ultrafilter membranes and ultrafiltration, *chemical review*, 18, **1936**, 373-455.
- [175] C. Combe, C. Guizard, P. Aimar, V. Sanchez, *Journal of Membrane Science*, 129, **1997**, 147-160.
- [176] C. Labbez, P. Fievet, F. Thomas, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, P. Pagetti, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, **2003**, 200-211.
- [177] W.R. Bowen, A. Wahab Mohammad, N. Hilal, *Journal of Membrane Science*, 126, **1997**, 91-105.
- [178] S. Déon, P. Dutournié, P. Bourseau, *American Institute of Chemical Engineers*, 53, **2007**, 1952-1969.
- [179] E. Chevereau, N. Zouaoui, L. Limousy, P. Dutournié, S. Déon, P. Bourseau, *Desalination*, 255, **2010**, 1-8.
- [180] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, P.M. Williams, *American Institute of Chemical Engineers*, 48, **2002**, 760-773.
- [181] A. Szymczyk, M. Sbai, P. Fievet, *Langmuir*, 21, **2005**, 1818-1826.
- [182] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, *Chem. Eng. Res. Des.*, 76, **1998**, 885-893.
- [183] C. Combe, Estimation de la sélectivité en nanofiltration à partir des propriétés du matériau membranaire. Modèles de transports, Thèse à l'université Paul Sabatier, **1996**.
- [184] A. Szymczyk, P. Fievet, *J. Membr. Sci.*, 252, **2005**, 77-88.
- [185] A.E. Yaroshchuk, *Sep. Purif. Technol.*, 22-3, **2001**, 143-158.
- [186] S. Bandini, D. Vezzani, *Chem. Eng. Sci.*, 58, **2003**, 3303-3326.
- [187] A. Szymczyk, M. Sbai, P. Fievet, A. Vidonne, *Langmuir*, 22, **2006**, 3910-3919.
- [188] H. Chmiel, X. Lefebvre, V. Mavrov, M. Noronha, J. Palmeri, Chapter 109: Computer simulation of Nanofiltration, Membranes and processes, *American Scientific Publishers*, **2005**.
- [189] J.L. Anderson, J.A. Quinn, *Biophys. J.*, 14, **1974**, 130-150.
- [190] W.M. Deen, B. Satvat, *Am. J. Physiol.*, 238, **1980**, 126-139.
- [191] Les cahiers du CFM, « Guide de la nanofiltration ». Coordinateurs : Christian Guizard,

(Décembre **2000**).

- [192] P. Bacchin, P. Aimar, *Desalination*, 175, **2005**, 21-27.
- [193] M.C. Amiri, M. Samiei, *Desalination*, 207, **2007**, 361-369.
- [194] S. Shirazi, C.J. Lin, D. Chen, *Desalination*, 250, **2010**, 236-248.
- [195] C. Whittaker, H. Ridgway, B.H. Olson, *Applied and Environmental Microbiology*, 48, **1984**, 395-403.
- [196] Q. Liu, R.D. Noble, J.L. Falconer, H.H. Funke, *Journal of Membrane Science*, 117, **1996**, 163-176.
- [197] J. Dong, Y.S. Lin, W. Liu, *American Institute of Chemical Engineers*, 46, **2000**, 1957-1966.
- [198] M.C. Duke, J. O. Abraham, N. Milne, B. Zhu, J. Y. S. Lin, J. C. Diniz da Costa, *Separation and Purification Technology*, 68, **2009**, 343-350.
- [199] M.K.H. Liew, S. Tanaka, M. Morita, *Desalination*, 101, **1995**, 269-277.
- [200] G. Li, X.H. Su, R.S. Lin, *Materials Letters*, 61, **2007**, 4576-4578.
- [201] L. Li, J. Dong, T.M. Nenoff, *Separation and Purification Technology*, 53, **2007**, 42-48.
- [202] M.A. Malusis, C.D. Shackelford, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 128, **2002**, 97-106.
- [203] C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley-VCH: New-York (**1998**). ISBN: 3527290958
- [204] S. Chowdhury, A. Chandra, *Journal of Chemical Physics*, 115, **2001**, 3732-3741.
- [205] E. Chevereau, Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un matériau membranaire à structure contrôlée : Etude expérimentale de la sélectivité, thèse à l'Université de Bretagne sud, **2011**.
- [206] B. Zhu, J.H. Kim, Y.H. Na, I.S. Moon, G. Connor, S. Maeda, G. Morris, S. Gray, M. Duke, *Membranes*, 3, **2013**, 155-168.
- [207] B. Zhu, Z. Hong, N. Milne, C.M. Doherty, L. Zou, Y.S. Lin, A.J. Hill, X. Gu, M. Duke, *Journal of Membrane Science*, 453, **2014**, 126-135.
- [208] B. Zhu, D.T. Myat, J.W. Shin, Y.H. Na, I.S. Moon, G. Connor, S. Maeda, G. Morris, S. Gray, M. Duke, *Journal of Membrane Science*, 475, **2015**, 167-174.
- [209] A. Garofalo, L. Donato, E. Drioli, A. Criscuoli, M.C. Carnevale, O. Alharbi, S.A. Aljlil, C. Algieri, *Separation and Purification Technology*, 137, **2014**, 28-35.
- [210] M. Soltanieh, S. Sahebdehfar, *Journal of Membrane Science*, 183, **2001**, 15-27.
- [211] J. Dong, Z. Xu, S. Yang, S. Murad, K.R. Hinkle, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 8, **2015**, 15-20.

## Chapitre II

---

### Partie expérimentale

## Sommaire

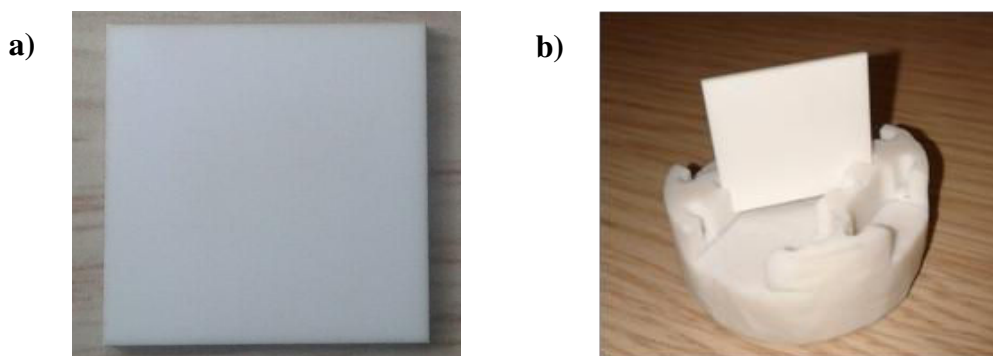
<b>1. Choix et description des substrats utilisés .....</b>	<b>76</b>
<b>2. Protocole général de synthèse des films zéolithiques mono et bicouche .....</b>	<b>79</b>
2.1. Synthèse de films zéolithiques bicouche MFI/MFI et MFI/FAU .....	79
2.1.1. Protocole de synthèse de la couche zéolithique inférieure de type structural MFI (ZSM-5) .....	80
2.1.2. Protocole de synthèse de la couche zéolithique supérieure de type structural MFI (ZSM-5) .....	82
2.1.3. Protocole de synthèse de la couche zéolithique supérieure de type structural FAU (EMC-1) .....	83
2.2. Synthèse de films et membranes zéolithiques bicouche FAU/MFI .....	83
2.3. Protocole de synthèse d'une couche zéolithique de type structural MOR sur des plaques en alumine .....	84
<b>3. Dispositifs et protocoles expérimentaux de filtration membranaire .....</b>	<b>85</b>
3.1. Dispositif expérimental .....	85
3.2. Protocoles opératoires des essais .....	86
<b>4. Techniques de caractérisation .....</b>	<b>87</b>
4.1. Diffraction de Rayons X .....	87
4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	89
4.3. Spectroscopie de fluorescence X .....	90
4.4. Manométrie d'adsorption d'azote .....	91
4.5. Porosimétrie de mercure .....	96
4.6. Zétamétrie .....	97
4.7. Spectroscopie d'absorption UV-visible .....	99
4.8. Conductimétrie .....	99
4.9. Potentiel d'écoulement .....	99
4.10. Angle de contact .....	101
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>104</b>

Au cours de cette thèse, différents films microporeux composés d'une ou plusieurs couches de zéolithe ont été synthétisés sur des substrats en alumine (plaques et tubes). Le choix et la description de ces substrats sont discutés dans la première partie de ce chapitre II. Par ailleurs, comme cela a été évoqué dans le chapitre I, les zéolithes ont été sélectionnées dans le but d'étudier l'évolution des propriétés de surface des films zéolithiques et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux. Leur mise en forme en tant que films supportés mono- ou bi-couches requiert un protocole particulier qui a été élaboré au cours de ces travaux de recherche et expliqué en détail dans la seconde partie du chapitre. Ensuite, les installations expérimentales ainsi que les protocoles mis en place pour leur mise en oeuvre dans des conditions opératoires optimales, sont détaillés. Puis, les techniques de caractérisation permettant d'analyser les phases actives synthétisées et les techniques d'analyses permettant de déterminer les concentrations des solutés filtrés sont présentées.

## **1. Choix et description des substrats utilisés**

Divers types de supports en  $\alpha$ -alumine ont été utilisés pour la synthèse des films ou des membranes zeolithiques supportées, dont la forme, la composition chimique, la structure poreuse (taille, porosité de pore), et le prétraitement peuvent influencer considérablement la structure et donc la performance finale de ces objets zéolithiques. Les supports plans (plaque) et tubulaires (tube) en  $\alpha$ -alumine sont les géométries les plus utilisées pour le dépôt ou la formation des couches de zéolithe. Ces 2 types de supports en alumine ont été utilisés durant cette thèse.

- Les plaques en  $\alpha$ -alumine (produit fourni par la société FINAL, Matériaux avancés, Wissembourg, France) sont utilisées pour faciliter la caractérisation de la couche active. La synthèse de films zéolithiques sur ces plaques est réalisée pour faciliter les caractérisations texturales, structurales et la mesures des énergies de surface. Les plaques d'alumine ont une surface de 4 cm<sup>2</sup> (2 × 2 cm) et une épaisseur de 0,2 cm (Figure 2-1a). Les synthèses de routine ont donc été effectuées sur ces plaques, plusieurs substrats pouvant être introduits dans la chemise en Téflon<sup>®</sup> des autoclaves (45 mL) habituellement engagés pour la synthèse de matériaux zéolithiques pulvérulents. Les plaques y sont fixées verticalement à l'aide d'un support en Téflon<sup>®</sup> conçu pour cette application (Figure 2-1b).



**Figure 2-1 :** (a) Plaque en  $\alpha$ -alumine, (b) Support en Téflon<sup>®</sup> adapté à la chemise des autoclaves Top Industrie de 45 mL permettant de fixer verticalement les plaques en alumine de petites dimensions.

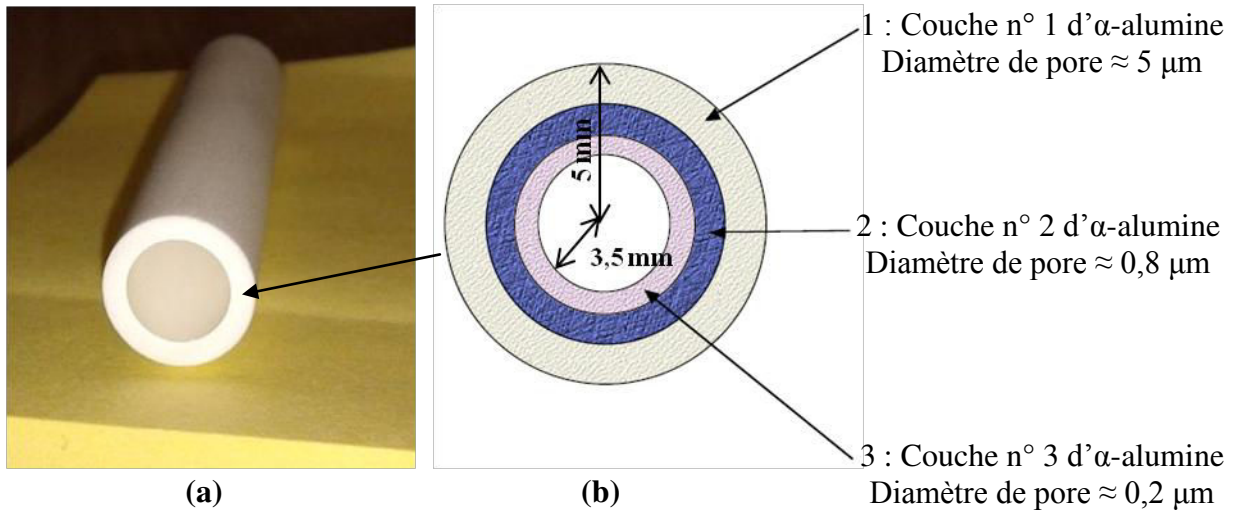
- Le support tubulaire (**Tube**) en  $\alpha$ -alumine (fourni par la société Pall Exekia, Bazet, France) est utilisé pour la préparation de membranes tubulaires asymétriques utilisées pour les tests de filtration de solutions modèles. Les tubes utilisés présentent une longueur de 25 cm, un rayon interne de 0,35 cm et une surface interne de 55 cm<sup>2</sup> (Figure 2-2a). Ce dernier est constitué d'une première couche macroporeuse (1) dont la taille des cristaux d'alumine est de l'ordre de 25  $\mu$ m (diamètre des pores = 5  $\mu$ m) puis d'une couche intermédiaire (2) ayant un diamètre de pores moyen de l'ordre de 0,8  $\mu$ m et d'une couche interne (3) avec des pores de diamètre moyen égal à 0,2  $\mu$ m (Figure 2-2b).

La structure poreuse asymétrique du support, obtenue par superposition de 3 couches d'alumine de diamètres de pores de plus en plus petits, assure à la fois une bonne perméabilité hydraulique et une bonne tenue mécanique. La dernière couche, constituée des plus petits pores, régit le mode de transport des fluides. Usuellement le diamètre moyen des pores de la dernière couche donne son nom au type de support <sup>[1]</sup>.

Les extrémités de ces tubes sont recouvertes d'un polymère (Mélange de résine époxy et d'un durcisseur (BUEHLER)) afin d'assurer une parfaite étanchéité entre les différents compartiments du module (1cm de chaque côté de la membrane). La longueur utile ou zone perméable de la membrane est donc de 23 cm (Figure 2-3).

Les synthèses ont été effectuées sur la surface intérieure des tubes en  $\alpha$ -alumine, la surface extérieure a été recouverte par un ruban en téflon pour éviter le dépôt de cristaux de zéolithes sur cette surface. Les tubes sont disposés verticalement à l'aide d'un support en Téflon<sup>®</sup> contenant plusieurs emplacements pour ces derniers (Figure 2-4a). Plusieurs tubes peuvent ainsi être introduits dans la chemise en Téflon<sup>®</sup> (500 mL) des autoclaves habituellement utilisés pour la synthèse de matériaux zéolithiques sous forme de poudres (Figure 2-4b).





**Figure 2-2 :** (a) Tube en  $\alpha$ -alumine, (b) Coupe axiale d'un support tubulaire en  $\alpha$ -alumine.



**Figure 2-3 :** Vue longitudinale d'un support tubulaire en alumine.



**Figure 2-4 :** (a) Tube en  $\alpha$ -alumine disposé verticalement à l'aide d'un support en Téflon<sup>®</sup> conçu pour la synthèse, (b) chemise en Téflon<sup>®</sup> de 500 mL et autoclave en acier inoxydable utilisé pour cette synthèse.

## 2. Protocole général de synthèse des films zéolithiques mono et bicouche

De précédents travaux réalisés par N. Lauridant <sup>[2]</sup> (thèse réalisée au laboratoire en collaboration avec le CNES) ont permis de synthétiser des films zéolithiques sur des supports en aluminium pour la décontamination moléculaire en orbite. Les zéolithes de type structural **MFI**, **FAU**, **EMT** et **\*BEA** ont ainsi été retenues. D'autre part, les travaux d'E. Chevereau <sup>[3]</sup> ont permis de synthétiser des membranes zéolithiques de type **MOR** à l'intérieur des tubes en alumine pour la filtration membranaire de solutions aqueuses. Le caractère hydrophile ou hydrophobe de ces zéolithes, de même que leurs différentes tailles de pores, font de ces solides microporeux des matériaux de choix pour la filtration de solutés de petite taille. Un matériau composé de plusieurs de ces types structuraux permettrait donc de répondre pleinement à la problématique posée précédemment. C'est dans ce contexte que des films zéolithiques composés de deux couches de zéolithes superposées, ont été synthétisés selon un protocole général en trois étapes.

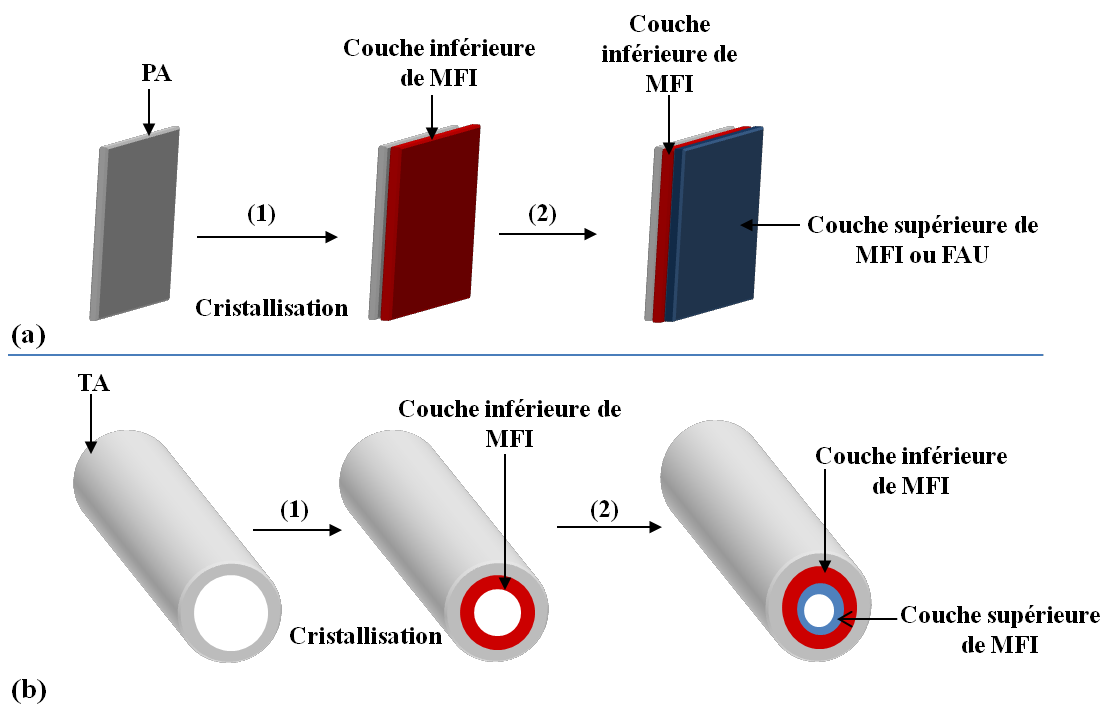
Au cours de ce travail, nous avons synthétisé des films zéolithiques de type **MFI**, **FAU** et **MOR** et des films bicouche **MFI/MFI**, **MFI/FAU** et **FAU/MFI** sur des plaques et à l'intérieur des tubes en alumine (Tableau 2-1) selon différents protocoles, décrits ci-dessous.

**Tableau 2-1** : Les différentes synthèses des films zéolithiques réalisés sur des supports en  $\alpha$ -alumine.

Supports	Plaque en $\alpha$ -alumine	Tube en $\alpha$ -alumine
<b>Monocouche zéolithique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- MOR</li> <li>- MFI</li> <li>- FAU</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- MFI</li> <li>- FAU</li> </ul>
<b>Bicouche zéolithique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- MFI/MFI</li> <li>- MFI/FAU</li> <li>- FAU/MFI</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- MFI/MFI</li> <li>- FAU/MFI</li> </ul>

### 2.1. Synthèse de films zéolithiques bicouche **MFI/MFI** et **MFI/FAU**

Le protocole général d'élaboration des films bicouche de zéolithe **MFI/MFI** et **MFI/FAU** sur une plaque et à l'intérieur d'un tube en alumine a lieu en trois grandes étapes, comme l'illustre la Figure 2-5.



**Figure 2-5 :** Protocole de synthèse d'une membrane ou d'un film zéolithique bicouche **MFI/MFI** et **MFI/FAU** sur une plaque en alumine (a) et à l'intérieur d'un tube en alumine (b). (1 : synthèse hydrothermale; 2 : méthode d'ensemencement et croissance secondaire ; PA : Plaque d'Alumine ; TA : Tube d'Alumine).

### 2.1.1. Protocole de synthèse de la couche zéolithique inférieure de type structural MFI (ZSM-5)

L'élaboration des films de zeolithe de type **MFI** sur des plaques et tubes en alumine se fait dans des conditions hydrothermales et en une seule étape <sup>[4]</sup>.

Le protocole utilisé pour la synthèse des films de zéolithe de type **MFI** sur des supports en alumine a été optimisé à partir des travaux de Y. Yan <sup>[4,5]</sup>.

Préalablement à la première étape de zéolithisation, les substrats en alumine ont été nettoyés dans une solution d'Alconox<sup>®</sup>, un détergent anionique dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 2-2. La solution est préparée en dissolvant 3 g d'Alconox<sup>®</sup> dans 400 mL d'eau déminéralisée puis chauffée à 60 °C. Les substrats y sont plongés durant 1 heure puis frottés légèrement grâce à du papier Joseph avant rinçage à l'eau déminéralisée puis séchage à 70 °C. Le protocole de nettoyage des substrats est issu des travaux de Yan et co-auteurs <sup>[4,5]</sup>.

**Tableau 2-2 :** Composition chimique de l'Alconox®.

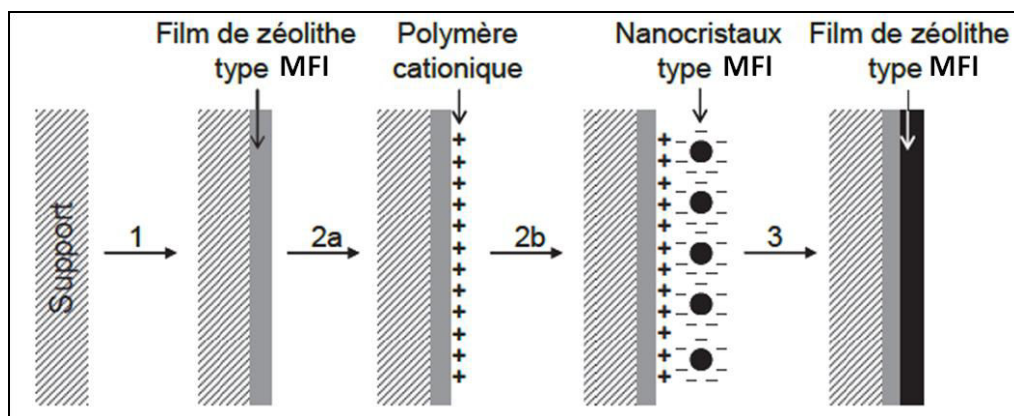
Composé chimique	Composition massique (%)
Dodécylbenzènesulfonate de sodium	10-30
Pyrophosphate de tétrasodium	10-30
Phosphate de sodium	10-30
Carbonate de sodium	7-13

Une fois les substrats nettoyés, ils sont placés dans une solution précurseur de composition molaire 0,08 (TPA)<sub>2</sub>O ; 0,32 Na<sub>2</sub>O ; 1 SiO<sub>2</sub> ; 92 H<sub>2</sub>O ; 0,0009 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 4 EtOH et préparée de la façon suivante. Tout d'abord, de la poudre d'aluminium (taille des grains < 75 µm, 99 %, Aldrich) est dispersée dans de l'eau déminéralisée. L'hydroxyde de sodium (99,8 %, Riedel de Haën) est ensuite dissout dans la suspension et l'ensemble est placé sous agitation pendant 30 minutes. De l'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH, 40%, Alfa Aesar) et de l'eau déminéralisée sont alors ajoutés et le mélange est agité durant 30 minutes. Enfin, la source de silice est introduite sous forme de tétraéthoxysilane (TEOS, 98 %, Aldrich) et la solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 4 heures. La cristallisation a lieu par traitement hydrothermal dans un autoclave chemisé en Téflon®. Selon le type du substrat à zéolithiser, la quantité de solution précurseur ainsi que l'orientation des supports au sein de l'autoclave varient. L'autoclave est enfin placé à l'étuve à 180 °C pendant 24 h à 48 h pour les synthèses réalisées dans les autoclaves de 45 mL (les plaques et morceaux du tube), dans un autoclave de 500 mL pour les tubes entiers.

A la fin du traitement hydrothermal les supports sont récupérés, rincés à l'eau déminéralisée puis placés dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes afin d'éliminer les cristaux libres qui se sont éventuellement déposés à la surface des substrats. Afin de libérer la porosité des films (élimination de l'agent structurant organique utilisé pour la synthèse des différentes couches zéolithiques), une étape de calcination finale du matériau est réalisée. Les échantillons sont chauffés à 550 °C sous air, avec une rampe de température de 1 °C/min [6].

### 2.1.2. Protocole de synthèse de la couche zéolithique supérieure de type structural MFI (ZSM-5)

Dans un premier temps, la couche zéolithique inférieure de type **MFI** est synthétisée par voie hydrothermale en une étape directe (§.2.1.1). Dans un second temps, la couche zéolithique supérieure de type **MFI** (Figure 2-6) est formée en deux étapes selon un protocole de synthèse par ensemencement et croissance secondaire <sup>[7,8]</sup> :



**Figure 2-6 :** Protocole général de synthèse d'un film zéolithique bicouche de type structural **MFI**. L'étape 1 correspond à la synthèse hydrothermale directe du film de zéolithe de type structural **MFI**. Les étapes suivantes correspondent à l'ensemencement des substrats (2a : inversion de charge, 2b : accrochage des nanocristaux) et à la croissance secondaire d'un film de zéolithe de type structural **MFI** (étape 3) <sup>[7,8]</sup>.

- **L'ensemencement** consiste à déposer, grâce à des interactions électrostatiques, des nanocristaux de zéolithe **MFI** (Annexe) à la surface de la première couche. De part leur taille nanométrique, les germes zéolithiques présentent un grand nombre de défauts de surface, ce qui rend leur charge électrique négative (confirmé par la valeur du potentiel Zêta). De la même façon, la couche zéolithique inférieure synthétisée en milieu basique présente des défauts de surface de type  $\text{Si-O}^-$ . Pour accrocher les nanocristaux, une inversion de charge est donc nécessaire. Pour ce faire, le substrat zéolithisé une première fois est plongé dans une solution aqueuse de polymère cationique pendant 1 heure (solution à 0,5 % en masse de chlorure de polydiallyldiméthylamonium.  $M = 100000$  à  $200000 \text{ g.mol}^{-1}$ , 20 % dans  $\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich – dont le pH a été ajusté à 8 avec de l'ammoniaque 0,1 M). Après rinçage à l'ammoniaque (0,1 M) puis à l'eau distillée pour éliminer l'excédent de polymère, les échantillons sont plongés pendant une heure dans une suspension colloïdale de nanocristaux de type **MFI**. Un nouveau rinçage identique au précédent est effectué et les échantillons sont séchés à température ambiante.

- Une fois les nanocristaux accrochés à la couche zéolithique inférieure, leur **croissance** a lieu dans un second temps par immersion dans une solution précurseur, suivie d'un traitement hydrothermal. La préparation d'une solution précurseur de croissance est celle décrite dans le §.2.1.1.

### **2.1.3. Protocole de synthèse de la couche zéolithique supérieure de type structural FAU (EMC-1)**

Plusieurs plaques en alumine zéolithisées par une première couche de zéolithe ZSM-5 de type structural **MFI** ont été utilisées pour le dépôt d'une couche supérieure de zéolithe EMC-1 de type structural **FAU**. Cette dernière est toujours formée en deux étapes selon un protocole de synthèse par ensemencement et croissance secondaire (§.2.1.2.). Une fois ensemencés par des nanocristaux de zéolithe **FAU** (Annexe), les substrats sont immergés dans le gel de croissance (Annexe) décrit dans la littérature <sup>[2]</sup>. Pour les zéolithes EMC-1 (**FAU**), les protocoles suivis aboutissent habituellement à la synthèse d'une poudre <sup>[9]</sup>.

## **2.2. Synthèse de films et membranes zéolithiques bicouche FAU/MFI**

L'élaboration d'une couche inférieure de zeolithe NaY de type structural **FAU** sur des plaques et tubes en alumine se fait en deux étapes : L'ensemencement et croissance secondaire.

Le protocole utilisé pour la synthèse de la couche inférieure de zéolithe NaY sur des supports en alumine a été optimisé à partir des travaux de M. Lassinantti et al. <sup>[10]</sup>.

Préalablement à la première étape de zéolithisation, les substrats en alumine (Plaques et tubes) ont été nettoyés par plusieurs solutions. D'abords, dans de l'acétone pendant 5 minutes en utilisant un bain à ultrasons. Après traitement aux ultrasons, les substrats ont été portés à ébullition pendant 5 minutes dans une solution alcaline ayant la composition volumique suivante 5H<sub>2</sub>O: 1H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1NH<sub>3</sub> puis dans une solution acide avec la composition volumique suivante 6H<sub>2</sub>O: 1H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1HCl. Les supports sont rincés à l'eau déminéralisée puis séchés à 70 °C.

Après une étape d'ensemencement (§.2.1.2.) par des nanocristaux de zéolithe **FAU** (Annexe A-1), les substrats ensemencés ont été placés verticalement dans la solution de croissance de la zéolithe NaY (**FAU**) décrite en annexe A1, placés dans un autoclave de 45 ou 500 mL (Top Industrie, Fr.) à 100 ° C pendant 21 h. Après refroidissement, les échantillons ont été rincés dans une solution d'ammoniaque diluée. A la fin du traitement hydrothermal les supports sont récupérés, rincés à l'eau déminéralisée puis placés dans un bain à ultrasons pendant

5 minutes afin d'éliminer les cristaux libres qui se sont éventuellement déposés à la surface des substrats.

Certains des supports en alumine zéolithisés par une couche de zéolithe NaY de type structural **FAU** ont été utilisés pour la synthèse d'une deuxième couche supérieure de zéolithe ZSM-5 de type structural **MFI** (protocole décrit dans le paragraphe 2.1.2).

### **2.3. Protocole de synthèse d'une couche zéolithique de type structural MOR sur des plaques en alumine**

Le protocole expérimental de synthèse de la mordénite appliqué dans le cadre de cette étude, est celui utilisé par Hincapie et al. <sup>[11]</sup>.

La synthèse d'une couche de zéolithe de type structural **MOR** a été réalisée sur des plaques d'alumine nettoyées toujours dans une solution d'Alconox<sup>®</sup> (§.2.1.1).

#### **- Préparation du gel**

La mordénite est obtenue à partir d'un gel de composition molaire  $6\text{Na}_2\text{O} : 30\text{SiO}_2 : 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 : 780\text{H}_2\text{O}$ . Ce dernier est obtenu à partir d'un mélange de deux gels :

**Gel A:** Dans un bécher de 250 mL, 1,26 g de NaOH sont dissouts dans 15 g d'eau déminéralisée, sous agitation magnétique. Puis, sont ajoutés par petites quantités, tout en maintenant l'agitation magnétique (agiter doucement pour ne pas casser le gel) 8,4 g de silica gel. Le mélange obtenu est ensuite maintenu sous agitation durant une nuit à température ambiante. A ce mélange 18 g d'eau sont ajoutés : le mélange est placé sous agitation mécanique (pale à hélices).

**Gel B:** Dans un bécher de 250 mL sont mélangés sous agitation magnétique : 1,05 g de NaOH et 7,5 g d'eau. A ce mélange est ajouté par petites quantités 0,413 g de poudre fine d'aluminium. On laisse agir 30 minutes la solution (bécher surmonté d'un verre de montre). A ce nouveau mélange 25,2 g d'eau sont ajoutés. La solution est homogénéisée sous agitation magnétique (2000 tr/min).

#### **- Gel de synthèse:**

Le gel de synthèse est formé après l'ajout de la solution (B) sur la solution (A). Il est important de maintenir l'agitation pendant cette phase d'ajout, afin d'obtenir un gel onctueux et homogène. Des germes de mordénite (0,5 g) sont ajoutés à la préparation qui est maintenue sous agitation vigoureuse pendant une à deux heures. Cette étape de murissement influe sur la taille des cristaux, plus elle est longue, plus la taille des cristaux sera petite.



Un support en Téflon® de dimension adaptée à la chemise de l'autoclave a été préparé de façon à fixer les plaques d'alumine verticalement (3 plaques par chemise) dans le réacteur. Une fois ces plaques mises en place, le gel de synthèse, est versé dans l'autoclave qui est ensuite placé dans une étuve chauffée à 155 °C pendant 41 h. A la fin de l'étape hydrothermale les plaques sont récupérées, rincées à l'eau déminéralisée et placées dans une étuve à 100 °C pour être séchées.

### **3. Dispositifs et protocoles expérimentaux de filtration membranaire**

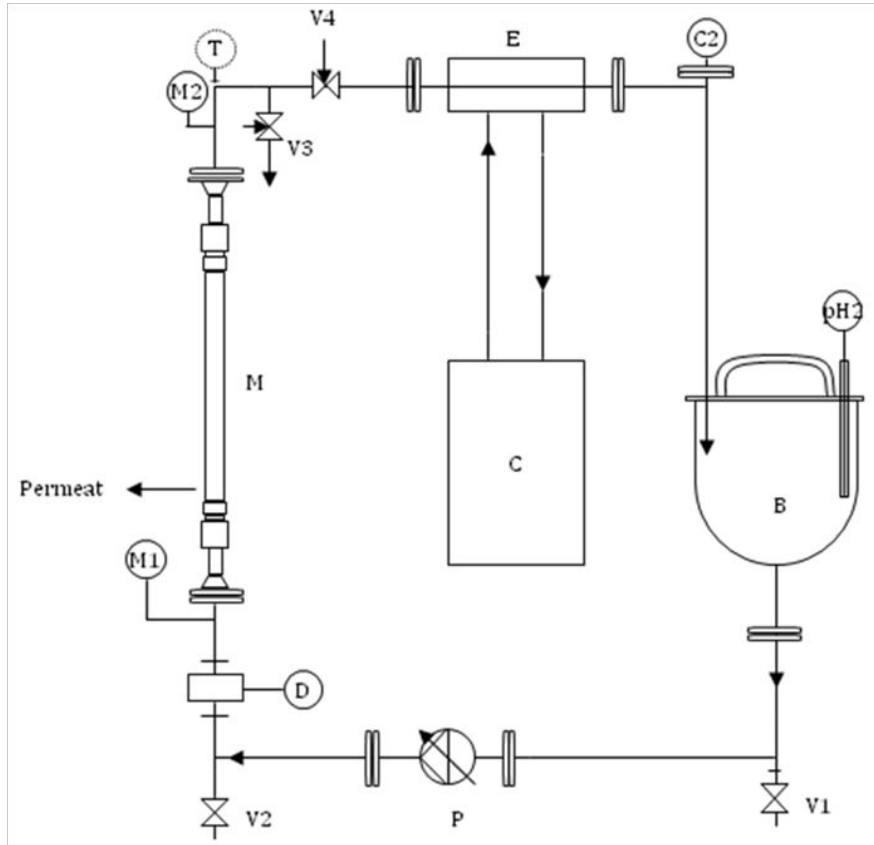
#### **3.1. Dispositif expérimental**

L'installation expérimentale utilisée lors de cette étude est le pilote de filtration membranaire, fourni par la société T.I.A. (Techniques industrielles appliquées) (Bollène, France). Ce pilote dispose d'une plage d'utilisation en pression allant de 1 à 20 bar.

Le pilote de filtration membranaire (Figure 2-7) utilisé est constitué d'un bac d'alimentation (B) d'une capacité de 5 litres, d'une pompe (P) dont la vitesse d'alimentation est ajustée par un régulateur, d'une vanne de régulation de pression (V4) et d'un module tubulaire (M). Le débit de la pompe est mesuré à l'aide d'un débitmètre (D) (KROHNE, 0-1000 L/h). Le perméat est récupéré en partie haute du carter contenant la membrane. La pression (M1 et M2) est mesurée en entrée et en sortie du module de filtration. Le perméat et le rétentat sont réinjectés dans le bac d'alimentation durant les tests de filtration. Un groupe frigorifique (C) (VWR) permet de maintenir la température du système constante (T1), à l'aide d'un échangeur tubulaire à contre-courant (E). Sur ce pilote, les mesures de pH (pH1, pH2) (VWR, pHenomenal) et de conductivité (C1, C2) (VWR, pHenomenal) du rétentat sont effectuées via le bac d'alimentation. A la fin de l'essai, le pilote est vidangé par les vannes V1, V2 situées en positions basses de l'installation et par la vanne V3 située en position haute.

Sur ce pilote, malgré les vannes de vidange, un volume mort reste dans les canalisations et dans le corps de la pompe. Ce volume a été déterminé suite à des essais de filtration après rinçage de l'installation avec de l'eau déminéralisée. Le volume mort du pilote T.I.A. est estimé à environ 100 mL.





**Figure 2-7 :** Schéma du pilote de filtration : B : bac d'alimentation ; C : groupe froid ; D : débitmètre ; E : échangeur de chaleur à contre-courant ; M : membrane ; M1, M2 : manomètres ; P : pompe ; T1 : thermomètre ; V1, V2, V3 : vannes de vidange ; V4 : vanne permettant de réguler la pression dans l'installation <sup>[3]</sup>.

### 3.2. Protocoles opératoires des essais

Avant chaque expérience, le pilote est rincé avec de l'eau pure dont la conductivité est inférieure à  $1 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$  et jusqu'à obtenir une conductivité dans le bac d'alimentation du pilote inférieure à  $5 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ . Toutes les membranes ont été préalablement conditionnées dans le pilote, par une circulation d'eau pure avec un débit de  $700 \text{ L.h}^{-1}$  et une pression constante de 5 bar, jusqu'à stabilisation de la perméabilité hydraulique de la membrane.

Les essais de filtration sont effectués en présence de différents sels : chlorure de sodium, fluorure de sodium et du sulfate de sodium. Toutes les solutions salines sont préparées avec de l'eau pure de conductivité inférieure à  $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Des essais de filtration ont été également réalisés avec une molécule neutre : la vitamine B12. La concentration des solutions est calculée en tenant compte du volume mort de l'installation.

Avant et après chaque essai de filtration, une circulation d'eau pure est effectuée à différentes pressions transmembranaires (variant de 1 à 10 bar) dans le but de contrôler la

perméabilité hydraulique de la membrane. Cette étape est réalisée afin d'observer l'évolution de l'état de la membrane (colmatage, perforation, modification de la perméabilité de la membrane).

Le bac d'alimentation du pilote est vidé puis rempli avec une solution saline qui est mise en circulation dans le pilote sans pression pendant 12 heures pour atteindre l'équilibre d'adsorption ionique, avant de réaliser les tests de filtration. Chaque essai est réalisé à un débit constant (700 L/h), à une température  $\sim 25^{\circ}\text{C}$  et à différentes pressions. A chaque pression, le perméat est prélevé en sortie haute de la membrane, et le rétentat dans le bac d'alimentation.

Avant chaque prélèvement, un temps d'attente est respecté, il varie selon le débit de perméation. Ce temps d'attente dépend également des modifications opératoires (variation de pression ou de vitesse). Il faut s'assurer que les concentrations dans le perméat soient bien stables (le carter contenant le perméat est vidangé deux fois avant de faire une mesure).

Le débit de perméat est mesuré par empotage et rapporté à la surface de la membrane afin d'obtenir la densité de flux de perméation  $J_v$  en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  membrane.

Après chaque test de filtration, la membrane et l'installation sont rincées à l'eau pure, sans pression, jusqu'à l'obtention d'une conductivité du rétentat inférieure à  $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Puis, un rinçage sous pression (5 bar) est réalisé afin d'obtenir une conductivité du perméat inférieure à  $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Ce nettoyage permet de s'assurer d'un état de propreté de l'installation avant tout nouvel essai.

## **4. Techniques de caractérisation**

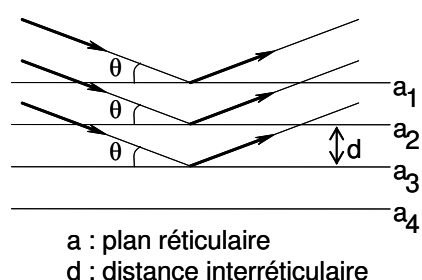
Afin de caractériser finement les matériaux zéolithiques élaborés au cours de ces travaux de thèse, qu'il s'agisse des films, membranes, cristaux isolés ou des substrats initiaux (ou bruts), de nombreuses techniques de caractérisations ont été utilisées. Celles-ci sont décrites dans les parties qui suivent.

### **4.1. Diffraction de Rayons X**

#### **- Principe et équipements**

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée principalement pour identifier et évaluer la cristallinité des zéolithes synthétisées au cours de ce travail. D'autres informations telles que la taille des cristallites, les paramètres de maille, ou la présence de microdistorsions peuvent être extraites du diffractogramme d'un échantillon.

La théorie de la diffraction de rayons X repose sur la loi de Bragg illustrée par la figure 2-8. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques, appelés plans réticulaires, séparés d'une distance caractéristique, la distance interréticulaire ( $d_{hkl}$ ). Lorsqu'un faisceau de rayons X irradie un matériau cristallin, il est réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) rencontrés sous un certain angle, appelé angle de Bragg ( $\theta$ ). Les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface de l'échantillon sont collectés par un détecteur. Chaque pic de diffraction correspond donc à un angle  $\theta$  qui peut être relié à la distance interréticulaire d'après la loi de Bragg. De cette façon, la symétrie cristalline des matériaux est déduite.



$$\sin(\theta) = \frac{n \lambda}{2 d}$$

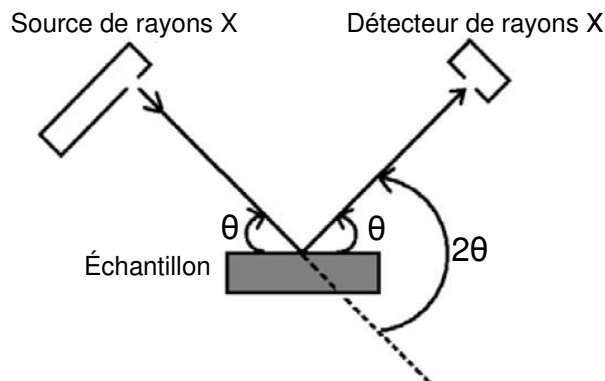
$\theta$  : angle d'incidence du faisceau de rayons X (angle de Bragg)  
 $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident  
 $n$  : ordre de diffraction  
 $d$  : distance interréticulaire

**Figure 2-8 :** Principe de la loi de Bragg.

Selon la forme des matériaux analysés, différents diffractomètres travaillant en réflexion selon le montage Bragg-Brentano ont été utilisés. La géométrie Bragg-Brentano utilise un faisceau divergent et impose que la source de rayons X soit toujours symétrique au détecteur par rapport à la surface de l'échantillon (Figure 2-9). Pour l'analyse des matériaux pulvérulents et des films zéolithiques déposés sur des substrats de petites dimensions, les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre X Pert Pro PANalytical. Les rayons X sont émis à l'aide d'un tube anticathode au cuivre (50 kV, 40 mA) permettant de travailler avec la raie  $K\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ , rapport  $K\alpha_2 / K\alpha_1 = 0,5$ ) et une fente de largeur variable permet la divergence du faisceau. Le détecteur est un X-Celerator type RTMS (Real Time Multiple Strip). Les mesures sont effectuées sur un domaine angulaire  $2\theta$  variant de 3 à 50 degrés, avec un pas de mesure de  $0,02^\circ$ . Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons pulvérulents compactés en pastille ou sur les substrats en alumine zéolithisés déposés dans un porte-échantillon prévu à cet effet. Afin de limiter l'effet d'orientation préférentielle, la porte-échantillon tourne sur lui-même autour d'un axe vertical à la vitesse de 1 tour par seconde.

L'analyse des films zéolithiques déposés sur des plaques et tubes en alumine a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical, X'Pert Pro MPD équipé d'un monochromateur

utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur X-Celerator. L'enregistrement se fait en continu dans un domaine angulaire  $2\theta$  allant de  $3^\circ$  à  $50^\circ$ , avec un pas de mesure de  $0,008^\circ$ . Le rapport temps/étape varie de 220 à 300 s.



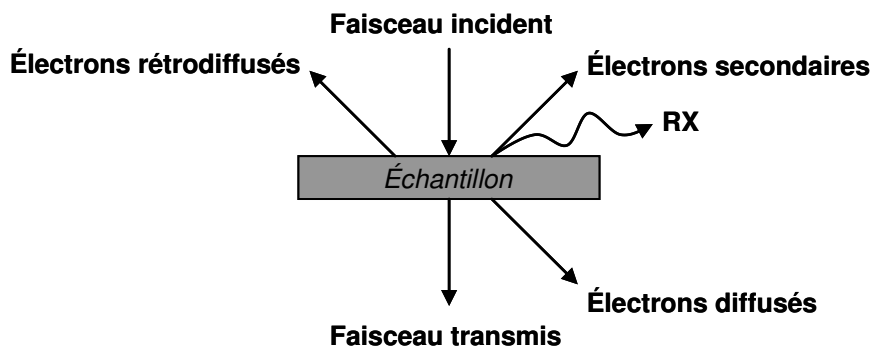
**Figure 2-9 :** Géométrie de Bragg-Brentano.

Dans le cas des tubes en alumine, un protocole a été mis en place pour réaliser les diffractogrammes et ainsi étudier la cristallinité et la pureté de la zéolithe présente à l'intérieur des tubes. Le tube a été coupé d'une manière longitudinale en deux parties à l'aide d'une scie en acier, en faisant en sorte d'avoir la surface la plus plane possible. En effet, la surface doit être la plus plate possible pour éviter les dédoublements de pics de diffraction. Le demi-tube est ensuite déposé sur un support en utilisant de la pâte à modeler permettant ainsi un meilleur positionnement du tube.

Les conditions d'enregistrement ont également été adaptés pour irradier le tube d'alumine avec un faisceau de rayons X le plus fin possible (largeur d'irradiation  $< 5 \text{ mm}$ ) afin de localiser l'analyse sur l'endroit le plus « plat » du tube. Pour cela, nous avons utilisé des fentes variables avec une largeur irradiée de  $20 \text{ mm}$ , un masque de  $5 \text{ mm}$  et retiré les fentes anti-diffusion. (Plaque et poudre : fentes de divergence fixe de  $1/16$  et masque de  $10 \text{ mm}$  ; Tube : fentes anti-diffusion de  $1/8$ )

## **4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les techniques de microscopies électroniques sont basées sur les interactions électrons – matière représentées par la figure 2-10. Elles permettent d'obtenir une image en haute résolution des échantillons analysés. Pour cela, les matériaux sont placés dans la chambre à vide des microscopes et soumis à un faisceau d'électrons accélérés.



**Figure 2-10 :** Schéma représentant les interactions électrons-matière.

Dans le cas de la microscopie électronique à balayage, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont sélectivement recueillis par des détecteurs. Un signal est alors transmis à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. Il est ainsi possible d'acquérir des informations sur la taille et la morphologie des cristaux, ainsi que sur l'homogénéité et l'épaisseur des films préparés.

Les cristaux et les films ont été observés à l'aide d'un microscope Philips XL 30 FEG. Afin de rendre les matériaux à observer conducteurs et permettre la génération d'électrons secondaires, les échantillons analysés sont d'habitude déposés sur un adhésif double face conducteur, puis recouverts d'une fine couche d'or (10-20 nm) par pulvérisation cathodique. Dans le cas des films et membranes zéolithiques synthétisés, le support est suffisamment conducteur pour s'affranchir de cette étape et les échantillons sont placés directement dans la chambre du MEB. Le vide y est de l'ordre de  $3 \times 10^{-6}$  bars, la tension du faisceau d'électrons varie de 5 à 10 kV et l'intensité est d'environ 130  $\mu$ A.

Pour connaître les profils de concentration en aluminium, silicium des films de zéolithe **MFI** (Si/Al) et pour étudier l'épaisseur du film Mordénite sur le support, une analyse par microsonde électronique a été réalisée (EDX : « Energy Dispersive X-ray fluorescence analysis »). Pour cela, une sonde de type Oxford Isis-Energy adaptée sur le microscope électronique à balayage a permis de scanner la surface des échantillons (plaque en alumine). Le diamètre de résolution de la sonde est d'environ 1  $\mu$ m et la profondeur d'analyse de 3 à 5  $\mu$ m.

### 4.3. Spectroscopie de fluorescence X

La spectroscopie de Fluorescence X est une technique analytique utilisée pour déterminer la présence et la concentration des éléments lourds (de l'oxygène à l'uranium) présents dans un échantillon. Lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements X, les électrons de la couche profonde

des atomes (couche électronique K) sont éjectés. L'atome alors excité retrouve un état stable lorsque les électrons des couches périphériques (L, M, N, ...) viennent combler la lacune créée. L'énergie libérée par ce déplacement électronique est émise sous forme de photon X et correspond à la différence d'énergie entre la couche qui fournit l'électron de remplacement et la couche de cœur (on parle ainsi de l'énergie  $K\alpha$  dans le cas où un électron de la couche électronique L redescend pour combler la lacune laissée sur la couche électronique K). Cette émission spontanée de photons caractérise le phénomène de fluorescence X propre à chaque atome et qui permet donc leur identification. Le nombre de photons émis étant proportionnel à la concentration de l'élément chimique dans l'échantillon, une analyse quantitative est alors possible. Par ailleurs, plus l'élément est léger, plus l'énergie du rayonnement est faible. Il en résulte que les éléments légers (numéro atomique inférieur à 20) sont détectables uniquement à la surface de l'échantillon analysé tandis que les atomes plus lourds seront visibles même en profondeur. Par diffraction de Bragg sur un monocristal, les photons présentant une longueur d'onde précise, correspondant à l'énergie  $K\alpha$  pour les atomes légers, sont sélectionnés puis pénètrent dans des détecteurs (compteur à flux gazeux et scintillateur). La représentation graphique du signal obtenu permet alors de déterminer les raies d'émission caractéristiques de chaque atome.

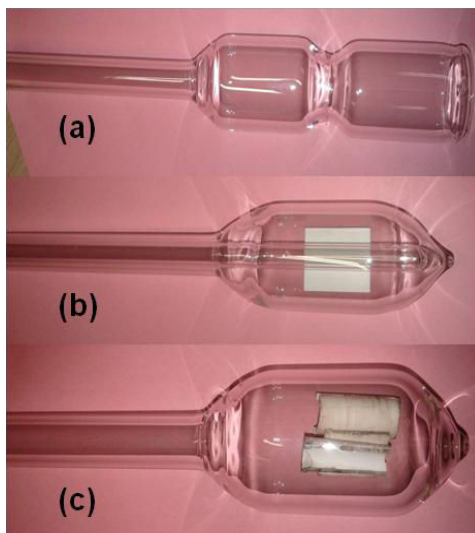
L'appareil utilisé au laboratoire est un spectromètre Magix Philips, équipé d'un tube de puissance 2,4 kW (anode en rhodium). Dans le cas de zéolithe en poudre, 200 mg d'échantillon sont finement broyés puis mis en forme de pastille sous une presse à une pression de 2 tonnes pendant quelques minutes. Les films zéolithiques déposés sur les supports en alumine sont directement introduits dans le spectromètre. Dans les conditions d'utilisation de la technique au laboratoire, la méthode reste semi-quantitative du fait des faibles quantités analysées. Elle permet toutefois d'estimer le rapport molaire Si/Al des zéolithes.

#### **4.4. Manométrie d'adsorption d'azote**

La manométrie d'adsorption d'azote permet d'accéder aux propriétés texturales des matériaux poreux, telles que la surface spécifique, le volume poreux, ainsi que la taille et la distribution des pores.

Les échantillons synthétisés au cours de ce travail ont été analysés par un appareil Micromeritics ASAP 2420 MP pouvant travailler dans une large gamme de pression ( $10^{-7}$  à 1 Bar). Lorsqu'il s'agit de poudre de zéolithe, environ 100 mg sont introduits dans un tube en verre muni d'un insert destiné à diminuer le volume mort. Lorsqu'il s'agit de films zéolithiques

déposés sur des supports en alumine rigides dont les dimensions sont supérieures à celle de l'unique ouverture de la cellule d'analyse, des tubes spéciaux ont été conçus. Les échantillons sont en effet introduits par le fond d'un tube ouvert aux dimensions adéquates et le travail du verre permet ensuite de sceller le tube (Figure 2-11). Cette étape est délicate puisque les échantillons ne doivent pas être chauffés de manière excessive, ce qui pourrait entraîner un endommagement des films.



**Figure 2-11 :** Tubes en verre avant scellage (a) et après scellage conçus pour analyser les films zéolithiques sur substrats rigides par manométrie d'adsorption (b : plaque d'alumine et c : tube d'alumine) (appareil ASAP 2420).

Avant la mesure, une étape d'activation, communément appelée dégazage, est réalisée dans les conditions suivantes : l'échantillon calciné est chauffé à 90 °C sous vide poussé ( $\sim 10^{-6}$  Bar) pendant une heure puis porté à 350 °C pendant 15 heures. L'analyse peut alors débuter. Une masse précise de zéolithe dégazée (poudre ou film supporté) est soumise à une pression initiale d'azote gazeux  $P_i$  qui diminue progressivement avec le phénomène d'adsorption. Une pression d'équilibre  $P$  est alors atteinte et la mesure de la différence de pression  $P_i - P$  permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé dans la porosité du solide à la pression d'équilibre. Une isotherme d'adsorption / désorption d'azote, représentant le volume de gaz adsorbé par gramme de zéolithe en fonction de la pression relative d'azote ( $P/P_0$ ) est enregistrée.  $P_0$  est la pression de vapeur saturante d'azote à 77 K ( $10^5$  Pa) et les résultats sont rapportés aux conditions standards de température et de pression ( $\text{cm}^3/\text{g}$  STP). Dans le cas des films supportés, le volume d'azote adsorbé est exprimé en  $\text{cm}^3$  par gramme d'échantillon, la masse considérée comprenant le film zéolithique et le substrat.

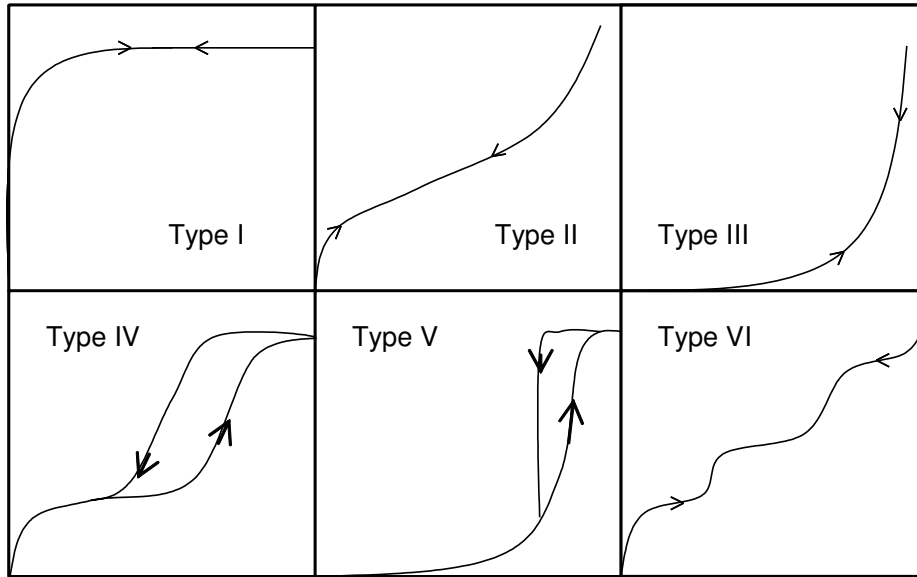
L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que la présence et la forme des hystérèses sont caractéristiques des différents phénomènes de physisorption qui existent entre l'adsorbat et l'adsorbant. Selon l'IUPAC, les isothermes sont réparties selon six types principaux représentés Figure 2-12 et décrites ci-après <sup>[12]</sup>.

- L'isotherme de type I est caractéristique de l'adsorption de gaz dans les matériaux microporeux tels que les zéolithes et traduit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant. L'allure de la courbe reflète une adsorption en monocouche, la saturation étant atteinte lorsque celle-ci est remplie. L'étroite répartition en taille de pores est à l'origine du domaine restreint de pressions relatives nécessaires pour atteindre le plateau. Plus les micropores sont petits, plus ce domaine est réduit. Le plateau quasiment horizontal indique de plus une très faible surface externe et l'absence de boucle d'hystérèse révèle un phénomène d'adsorption totalement réversible. Des isothermes de type I ont été principalement rencontrées au cours de ce travail.
- L'isotherme de type II est caractéristique d'une adsorption en multicouches sur une surface ouverte, comme c'est le cas des matériaux macroporeux ou non poreux.
- L'isotherme de type III est rarement rencontrée et sa courbure convexe traduit des interactions faibles entre adsorbat et adsorbant (cas de l'adsorption d'azote sur du polyéthylène).
- L'isotherme de type IV est caractéristique de matériaux mésoporeux présentant de fortes interactions avec l'adsorbat et s'accompagne d'une boucle d'hystérèse en désorption traduisant un phénomène de condensation capillaire. En effet, la barrière énergétique plus importante en désorption qu'en adsorption s'explique par la condensation de l'adsorbat dans les mésopores ou encore par la présence de pores en forme de bouteille.
- L'isotherme de type V caractérise la présence de mésopores mais avec de faibles interactions adsorbat-adsorbant. Ce type d'isotherme n'est que rarement rencontré.
- L'isotherme de type VI, ou isotherme à marches, est due à un phénomène d'adsorption en couches successives sur des surfaces non poreuses très homogènes. La hauteur de la marche est liée à la capacité d'adsorption de la



monocouche et son allure dépend fortement du système adsorbat-adsorbant et de la température d'analyse.

En règle générale, la présence d'une ou plusieurs marches sur une isotherme peut correspondre à une transition de phase de l'adsorbat (cas de l'adsorption d'azote dans la zéolithe Silicalite-1 où l'isotherme présente une marche aux alentours de  $P/P_0 = 0,15$  et correspond à une densification de l'azote <sup>[13]</sup>), ou à une modification de la structure cristalline de l'adsorbant.



**Figure 2-12** : Représentation des différents types d'isothermes d'adsorption, d'après la classification de l'IUPAC <sup>[15]</sup>.

A partir des données de l'isotherme et de méthodes de calcul, un certain nombre d'informations texturales peuvent être déduites, tels que la surface spécifique du matériau, la taille des pores et le volume microporeux.

La surface spécifique correspond à toute la surface accessible à la molécule d'azote, regroupant ainsi la surface interne conférée par la porosité du matériau et la surface externe. Cette valeur caractéristique est déterminée par la méthode dite BET <sup>[14]</sup>, du nom de ces inventeurs Brunauer, Emmet et Teller et peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C} + \frac{C - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Équation 2-1}$$

avec  $V$  le volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre  $P$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$  STP).

$V_{\text{mono}}$  le volume correspondant à une monocouche de molécules adsorbées ( $\text{cm}^3/\text{g}$  STP).

$P_0$  la pression de vapeur saturante de l'azote

C une constante exprimée par l'équation 2-2, où  $E_1$  correspond à l'enthalpie d'adsorption de la monocouche sur le solide et  $E_L$  l'enthalpie de liquéfaction du gaz. De fortes interactions adsorbant-adsorbat sont ainsi caractérisées par une grande valeur de la constante C.

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{Équation 2-2}$$

Les hypothèses sur lesquelles est basée la méthode, incluant en particulier la formation d'une monocouche puis d'une multicouche d'épaisseur infinie lorsque la pression augmente, ne sont pas strictement vérifiées pour les solides micro- et mésoporeux. Le domaine de validité de l'équation se restreint aux pressions relatives telles que la représentation de  $(P/P_0)/[V(1-P/P_0)]$  en fonction de  $P/P_0$  est une droite dont la somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine est égale à  $1/V_{\text{mono}}$  (Equation 2-1). Généralement, ce domaine est limité aux pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 et dans le cas des solides microporeux, ne dépasse pas  $P/P_0=0,1$  [15].

La surface spécifique du matériau, généralement appelée  $S_{\text{BET}}$  et exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ , peut alors être déduite du volume de la monocouche adsorbé  $V_{\text{mono}}$  selon l'équation suivante :

$$S_{\text{BET}} = n \cdot N \cdot \sigma = \frac{V_{\text{mono}} \cdot N \cdot \sigma}{V_{\text{STP}}} = 4,35 \times V_{\text{mono}} \quad \text{Équation 2-3}$$

Avec,  $n$  le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche, égal à  $V_{\text{mono}}/V_M$  (avec  $V_M = 22,4 \text{ L/mol}$ ).

$N$  le nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ molécules} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\sigma$  la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ( $16,2 \text{ \AA}^2$ )

Le volume poreux de la zéolithe analysée correspond par ailleurs au volume d'azote gazeux adsorbé à la saturation, c'est-à-dire pour des pressions situées sur le plateau de l'isotherme de type I, lorsque la totalité des micropores sont remplis. Le volume poreux peut être exprimé en considérant le diazote à l'état gazeux (exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$  STP, valeur lue sur l'isotherme) ou à l'état liquide (exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$ , valeur caractéristique du matériau analysé). Le facteur de conversion entre les deux représentations est simplement déterminé de la façon suivante :

$$V_{\text{poreux}N_2 \text{ liq}} = \frac{\rho_{\text{gaz}} V_{\text{poreux}N_2 \text{ gaz}}}{\rho_{\text{liquide}}} = 1,547 \cdot 10^{-3} V_{\text{poreux}N_2 \text{ gaz}} \quad \text{Équation 2-4}$$

avec  $\rho_{\text{gaz}}$  désigne la masse volumique de l'azote à l'état gazeux.

$\rho_{\text{liquide}}$  désigne la masse volumique de l'azote à l'état liquide.

Pour des isothermes de type I parfaites, le volume microporeux correspond au volume total d'azote adsorbé au sein du matériau. En revanche, lorsque les isothermes reflètent la présence de mésopores ou de surface externe, la méthode t-plot permet de séparer le volume microporeux du volume poreux total. Cette méthode consiste à représenter le volume d'azote adsorbé en fonction de l'épaisseur de la multicouche (nommée t). Cette épaisseur est calculée à partir d'une isotherme de référence obtenue sur un matériau non poreux. La méthode t-plot est valable dans le domaine de pressions où les micropores sont totalement remplis et où il n'y a pas de condensation dans les mésopores. L'équation de la droite modèle s'exprime alors simplement :

$$\text{À } P/P_0 \text{ donné, } V = V_{\text{micropores, saturation}} + kS_{\text{ext}}t \quad \text{Équation 2-5}$$

Avec,  $V_{\text{micropores, saturation}}$  : le volume d'azote adsorbé remplissant la totalité des micropores

$S_{\text{ext}}$  : la surface correspondant à tout ce qui n'est pas des micropores, à savoir les mésopores, les macropores et la surface externe

t : l'épaisseur de la couche de molécules de diazote adsorbées à  $P/P_0$  ( $t_{\text{mono}} = 0,354 \text{ nm}$ ).

#### **4.5. Porosimétrie de mercure**

La porosimétrie par intrusion de mercure est une technique basée sur l'intrusion d'un liquide non mouillant, le mercure, dans le réseau poreux d'un matériau en appliquant des pressions croissantes contrôlées. Ce phénomène d'intrusion est traduit par la loi de Washburn (Equation 2-6) où le diamètre des pores est relié à la pression appliquée et où les pores sont considérés comme cylindriques.

$$D = - \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{Équation 2-6}$$

D : diamètre du pore (m),

$\gamma$  : tension de surface ( $\text{N.m}^{-1}$ ),

$\theta$  : angle de contact entre le liquide et la surface du solide (pris en général égal à  $140^\circ$ ),

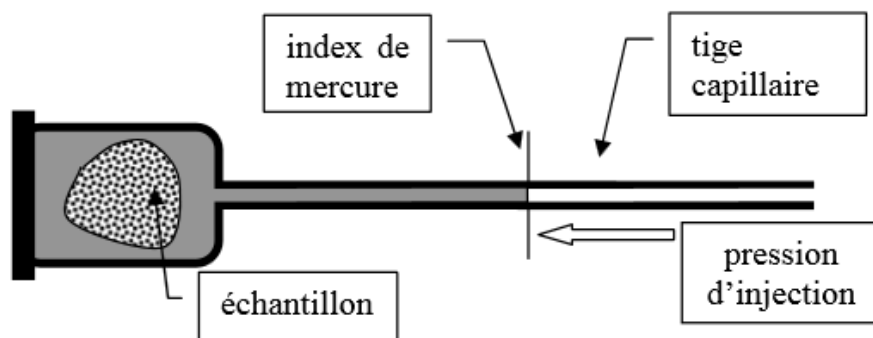
P : pression exercée sur le liquide (Pa).

A noter que, plus le diamètre d'entrée des pores est petit plus la pression exercée est élevée.

Cette technique analytique permet la détermination des paramètres texturaux des matériaux poreux tel que le volume poreux, la distribution de la taille de pores .... La mesure de ces paramètres est réalisée sur un équipement Autopore IV 400MPa de chez Micromeritics

qui fonctionne dans une gamme de pression variant de 0 à 400 MPa, valeurs de pression donnant accès aux diamètres de pores compris entre 360 et 0.005  $\mu\text{m}$ .

Préalablement à l'analyse, un dégazage sous vide de l'échantillon introduit dans une cellule appelée pénétrromètre (Figure 2-13) est effectué afin d'éliminer humidité et gaz de la structure poreuse. L'échantillon à analyser peut se présenter sous différentes formes : poudre ou monolithe. A la fin de l'analyse une courbe d'intrusion est obtenue, elle correspond au volume de mercure qui est entré dans la porosité du matériau à une pression donnée.



**Figure 2-13** : Pénétrromètre.

Dans le cadre de cette étude, la porosimétrie par intrusion de mercure a été utilisée pour déterminer l'impact du dépôt d'un film zéolithique de ZSM-5 sur la porosité des tubes d'alumines [16, 17, 18].

#### **4.6. Zétamétrie**

Un des paramètres permettant d'expliquer la rétention de solutés ioniques lors de tests de filtration effectués sur des membranes zéolithiques concerne la charge de surface de la couche active de la membrane. Pour déterminer la nature des charges présentes à la surface des membranes zéolithiques, nous avons utilisé la technique de zétamétrie.

Les mesures de potentiel zêta par mobilité électrophorétique ont été effectuées à l'aide d'un Zetasizer nano ZS de marque Malvern Instruments.

Les échantillons à analyser sont préparés selon la méthode suivante : des suspensions contenant 50 mg de la phase active de la membrane dans 50 mL de solution saline ( $\text{H}_2\text{O}$  déminéralisée, sels purs ( $\text{NaCl}$  :  $5 \times 10^{-3}$  M)), sont dispersées à l'aide d'un appareil à ultrasons (on soumet les échantillons pendant dix minutes aux ultrasons (Elma Ultrasonic, Transsonic)). Ces ultrasons détruisent les éventuels agrégats de poudre et donnent une meilleure dispersion des particules.

Tout en soumettant les échantillons à une agitation constante, leur pH est ajusté par ajout d'une solution NaOH  $10^{-1}$  M ou de HCl  $10^{-1}$  M. Lorsque la suspension est prête, celle-ci est soumise à l'agitation pendant une durée de 24 heures à l'aide d'un agitateur va-et-vient.

Trois mesures de potentiel zêta sont effectuées sur chaque échantillon en prenant soin de renouveler la suspension après chaque mesure.

Il est nécessaire de rincer la cellule avec de l'eau déminéralisée lorsque l'on change d'échantillon, ou de changer de cellule si celle-ci donne des résultats non reproductibles. Cette cellule se présente sous la forme d'une cuve capillaire en forme de U, composée de deux électrodes (Figure 2-14). Un potentiel (mV) traverse ces deux électrodes. Sous l'action d'un champ électrique  $E$  (V/cm), les particules chargées d'une suspension se déplacent à une vitesse  $V$  ( $\mu\text{m}/\text{cm}$ ) par rapport au liquide qui les contient, la vitesse variant avec le champ électrique imposé (Figure 2-15) [19].

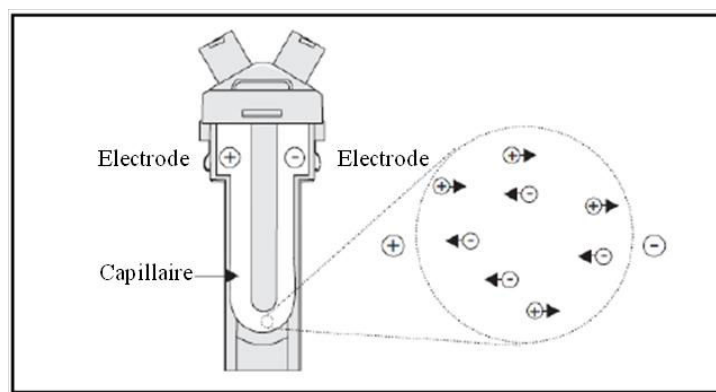


Figure 2-14 : Schéma d'une cuve de mesure de mobilité électrophorétique.

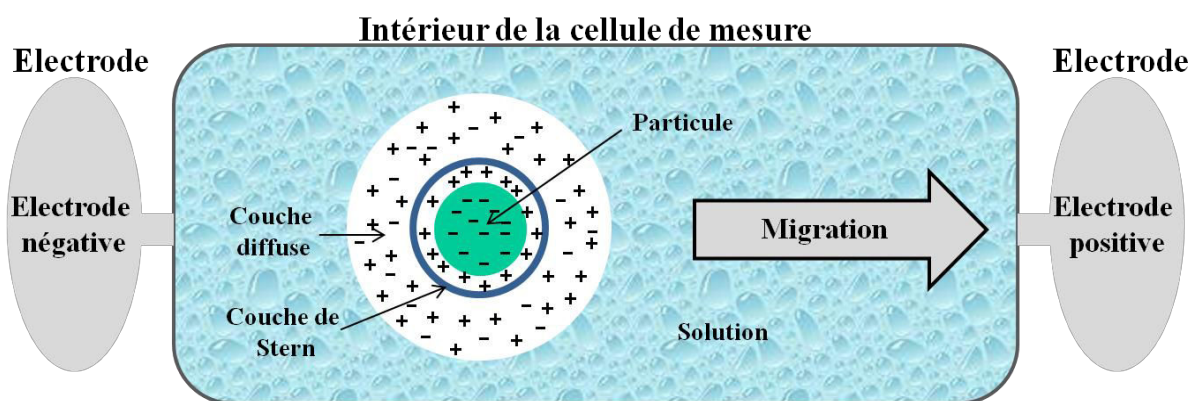


Figure 2-15 : Principe de la mesure du potentiel Zêta. Exemple d'une particule chargée négativement dans une solution.

#### 4.7. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Le rayon de pore moyen de la membrane a été déterminé suite à des essais de filtration d'un soluté neutre, la vitamine B12. La concentration en vitamine B12 dans le rétentat et dans le perméat a été déterminée par spectrométrie visible à la longueur d'onde de 362 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre Lambda 35 de Perkin-Elmer®, France. Dans ce cas, les échantillons liquides sont introduits dans une cellule en quartz ( $V \sim 3,5$  mL), la rétention de la vitamine B12 étant directement estimée via l'équation 2-7 :

$$R(\%) = \left(1 - \frac{A_{perm}}{A_{ret}}\right) \times 100 \quad \text{Équation 2-7}$$

Avec,  $R$  la rétention,  $A_{perm}$  l'absorbance du perméat et  $A_{ret}$  l'absorbance du rétentat.

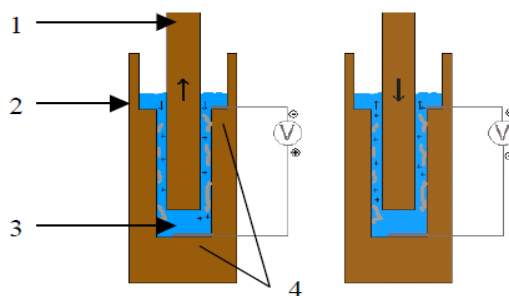
#### 4.8. Conductimétrie

Lors de la filtration de solutions salines pures, la rétention des solutés ioniques est déterminée par conductimétrie. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre (VWR, pHenomenal™, Germany) équipé d'une sonde à double électrode. De sorte à pouvoir s'assurer de la validité des mesures, les solutions sont laissées à l'air libre jusqu'à stabilisation de la température de celles-ci avant d'être analysées.

#### 4.9. Potentiel d'écoulement

Les mesures en zétamétrie permettent d'accéder à la nature de la charge des particules. De sorte à déterminer de façon quantitative la charge de surface de nos poudres, des mesures de potentiel d'écoulement ont été réalisées à l'aide d'un appareil  $\mu$ Mutek PCD-03 (Particle Charge Detector). L'appareil PCD utilisé est doté de deux voyants lumineux indiquant la polarité de l'échantillon. Le principe de la mesure repose sur la mise en contact du solide finement divisé avec un polyélectrolyte de signe opposé, le dosage en retour de l'excédent de polyélectrolyte permettant de définir la quantité adsorbée par le solide.

Le dispositif expérimental, illustré par la Figure 2-16, comprend un réservoir cylindrique et un piston axial. Ces deux éléments sont en polytétrafluoroéthylène (PTFE). La suspension à étudier est versée dans le cylindre.



**Figure 2-16** : Schéma du principe de la mesure du potentiel d'écoulement : 1 : récipient en PTFE ; 2 : piston en PTFE ; 3 : échantillon ; 4 : électrodes en or.

Le piston effectue un mouvement de va-et-vient en fréquence de 4 Hz, qui force le liquide à circuler dans l'espace annulaire et entraîne de cette manière, le développement du potentiel d'écoulement, appelé SIP ou PEI (Streaming Induced potential/ potentiel d'écoulement induit).

Au cours de ce va-et-vient, une partie importante des contre-ions est séparée de la particule ; le potentiel d'écoulement induit est mesuré entre deux électrodes en or. Ce potentiel est électroniquement rectifié et amplifié. Sa valeur est lue directement sur l'appareil.

Cependant, les valeurs du potentiel d'écoulement ne donnent pas directement la charge réelle de la particule. La charge ionique est évaluée par l'opération suivante : au moyen d'un réactif bien connu, anionique ou cationique, on décharge la suspension en additionnant des quantités dosées.

On crée ainsi autour de la particule chargée une couche spécifique d'ions opposés qui arrivent à décharger le produit étudié jusqu'au point isoélectrique (SIP=0).

La charge nette de la surface de la poudre est calculée directement, en fonction de la masse d'échantillon ayant servi pour la mesure, et cela à l'aide de la formule suivante :

$$q = \frac{(V_2 - V_1)}{W} \times C \times 1000 \quad (\mu\text{eq/g}) \quad \text{Équation 2-8}$$

Où :  $V_2$  : volume de polyélectrolyte nécessaire pour neutraliser 5 mL du polyélectrolyte ayant servi pour le contact avec la poudre,

$V_1$  : volume de polyélectrolyte ajouté pour le dosage en retour,

$C$  : concentration de ce même polyélectrolyte,

$W$  : masse d'échantillon contenu dans 5 mL de départ pour le dosage en retour.

La préparation de la solution de polyélectrolyte cationique à une concentration de 0,001 N, est obtenue en diluant 0,399 g de poly-DADMAC (polychlorure de diallyl-diméthylammonium, Noviprofibre) dans 1 L d'eau déminéralisée.

Pour la préparation d'un litre de polyélectrolyte anionique à une concentration également de 0,001 N, celle-ci est obtenue en diluant 0,131 g de polyéthylènesulfonate de sodium (PES-Na, MPESNa= 19100 g.mol<sup>-1</sup>, 99,5 %, Noviprofibre) ; Les deux solutions sont ensuite diluées afin d'obtenir une concentration de 2.10<sup>-4</sup> M. Lorsque les solutions sont prêtes, on contrôle leurs concentrations respectives en effectuant trois fois le dosage de 5mL d'un polyélectrolyte par le polyélectrolyte de signe opposé.

Des expériences préliminaires ont montré que les meilleures conditions de dispersion du solide étaient les suivantes : 50 mg de solide dans 50 mL de solution de polyélectrolyte correctement choisi.

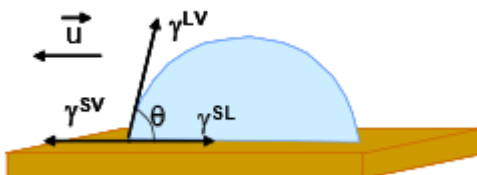
Afin d'éliminer d'éventuels agrégats du solide et ainsi obtenir la meilleure dispersion des particules, les différents échantillons sont passés dans la cuve aux ultrasons pendant quelques minutes. Le pH des échantillons est mesuré avant et après la phase d'agitation de 24 heures réalisée à l'aide d'un agitateur va-et-vient.

De ces 50 mL de suspension, un aliquot de 5 mL est prélevé puis introduit dans le cylindre. La prise de solide de 5 mg (dans les 5 mL) est dosée par le polyélectrolyte de charge opposée.

Trois mesures de potentiel d'écoulement induit sont effectuées sur chaque échantillon en prenant soin de nettoyer correctement la cuve en téflon à l'aide d'un goupillon et de la sécher.

#### 4.10. Angle de contact

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles comme l'automobile, les textiles, les peintures et les adhésifs. La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact ( $\theta$ ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions interfaciales solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur représentées respectivement par  $\gamma^{SL}$ ,  $\gamma^{SV}$ ,  $\gamma^{LV}$  sur la figure 2-17.



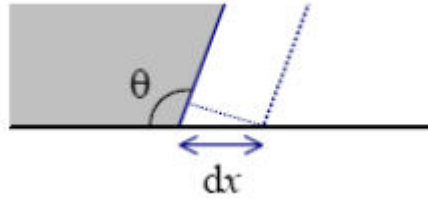
**Figure 2-17 :** Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide.  $\vec{u}$  étant le vecteur unitaire.



A l'équilibre, la somme des trois forces appliquées à la surface est nulle. Ce qui conduit à la relation de Young :

$$\gamma^{LV} \cos \theta_E = \gamma^{SV} - \gamma^{SL} \quad \text{Équation 2-9}$$

Cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support sur lequel elle est posée, celui-ci doit être lisse, homogène et plan. Elle présente un angle d'équilibre avec ce support noté  $\theta_E$ . Cette équation peut aussi être déduite en calculant le travail engendré par un déplacement infinitésimal  $dx$  de la ligne triple comme schématisé sur la figure 2-18 :



**Figure 2-18** : Déplacement d'une ligne de contact sur une surface plane.

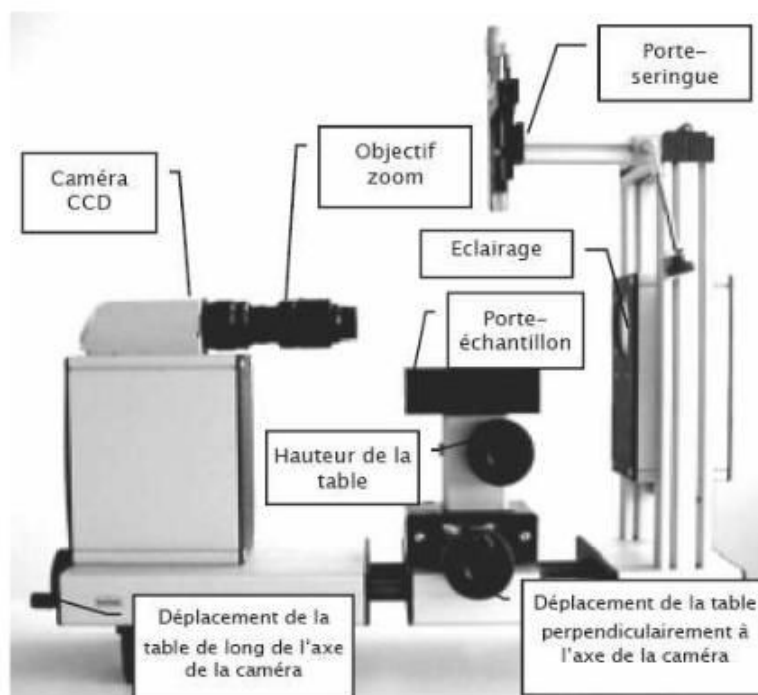
La variation de l'énergie qui accompagne ce déplacement s'exprime selon :

$$dE = (\gamma^{SL} - \gamma^{SV})dx + \gamma^{LV} dx \cos \theta \quad \text{Équation 2-10}$$

A l'équilibre, cette variation d'énergie est nulle et la relation (2-10) conduit alors à la relation de Young (2-9).

Durant ma thèse, les surfaces de la couche **MOR** sur les plaques en alumine ont été caractérisées avant et après traitement alcalin à l'aide d'un instrument optique récent type OCA 15EC Dataphysics dont la description est détaillée sur la figure 2-19.

L'angle de contact a été mesuré en utilisant trois différents solvants : l'eau, le glycérol et l'éthylène glycol. La méthode OWRK (Owens, Wendt, Rabel et Kaelble) a été utilisée pour déterminer les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface de la couche de **MOR** [20].



**Figure 2-19 :** Configuration de base de l'OCA 15EC Dataphysics-Face avant.

## Références bibliographiques

---

- [1] A. Alshebani, Développement de membranes céramiques pour la séparation des gaz. Fibres creuses et composites mésoporeux de nouvelle génération, thèse à l'Université Claude Bernard - LYON, page 74, **2008**.
- [2] N. Laurident, Zéolithisation de supports en aluminium pour la décontamination moléculaire en orbite, thèse à l'Université de Haute Alsace, **2012**.
- [3] E. Chevereau, Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un matériau membranaire à structure contrôlée : Etude expérimentale de la sélectivité, thèse à l'Université de Bretagne, **2011**.
- [4] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials.*, 152, **2012**, 1–8.
- [5] Y. Yan, D.E. Beving, A.M.P. McDonnell, W. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 153, **2006**, 325-329.
- [6] J. Dong, Y.S. Lin, M.Z.C. Hu, R.A. Peascoe, E.A. Payzant, *Microporous Mesoporous Mater.*, 34, **2000**, 241-253.
- [7] N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J.Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, **2012**, 1-8
- [8] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, J.Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 166, **2013**, 79-85.
- [9] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites*, 10, **1990**, 546–552.
- [10] M. Lassinantti, J. Hedlund, J. Sterte, *Microporous and Mesoporous Materials.*, 38, **2000**, 25–34.
- [11] B.O. Hincapie, L.J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, S.L. Suib, *Microporous and Mesoporous Materials*, 67, **2004**, 19-26.
- [12] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*, 57, **1985**, 603–619.
- [13] P. L. Llewellyn, J. P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, *Langmuir*, 9, **1993**, 1852–1856.
- [14] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60, **1938**, 309–319.
- [15] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160, **2007**, 49–56.

- [16] A. Lambropoulos, G.E. Romanos, T.A. Steriotis, J. Nolan, F.K. Katsaros, E. Kouvelos, N.K. Kanellopoulos, *J. Porous Mater*, 15, **2008**, 83-91.
- [17] H. Bissett, J. Zah, H.M. Krieg, *Powder Technology*, 181, **2008**, 57-66.
- [18] S.R. Fontes, V.M. Silva Queiroz, E. Longo, M.V. Antunes, *Separation and Purification Technology*, 44, **2002**, 35-241.
- [19] R.J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: Principles and applications*, Academic Press: London, **1981**. ISBN: 0123619610.
- [20] Y.X. Zhuang, O. Hansen, *Langmuir*, 25, **2009**, 5437.

## **Chapitre III**

---

### **Synthèse et caractérisation de films zéolithiques supportés**

## **Sommaire**

<b>1. Publication accepté au journal Comptes Rendus Chimie (Elsevier) : Synthèse de films zéolithiques mono et bicouche sur des substrats d'alumine.....</b>	<b>108</b>
<b>2. Publication accepté au journal Materials express (Elsevier) : Surface energy modification of a Na-mordenite thin layer treated by alkaline solution .....</b>	<b>131</b>
<b>3. Conclusion .....</b>	<b>147</b>

Le chapitre III est dédié à la synthèse de films zéolithiques monocouche et bicouche de types structuraux **MFI**, **FAU** et **MOR** sur des plaques en  $\alpha$ -alumine. Cette élaboration de films zéolithiques sur des plaques plats en  $\alpha$ -alumine est apparue comme une stratégie intéressante pour faciliter la caractérisation structurale, texturale ainsi que les propriétés de surface de ces films/membranes zéolithiques. Ce chapitre III s'emploie, au travers de deux articles publiés dans le journal « Comptes Rendus Chimie » et le journal « Materials Express », de décrire dans un premier temps la synthèse et caractérisation structurale et texturale de films zéolithiques bicouche (**MFI/MFI**, **MFI/FAU** et **FAU/MFI**) sur des plaques en  $\alpha$ -alumine, puis dans un deuxième temps la synthèse et la caractérisation d'un film zéolithique de type **MOR** sur des plaques en alumine, et l'étude de la modification des propriétés de surface du film après un traitement alcalin notamment par la mesure d'angle de contact.

**1. Publication accepté au journal Comptes Rendus Chimie (Elsevier) :  
Synthèse de films zéolithiques mono et bicouche sur des substrats  
d'alumine**

Synthesis of mono and bilayer zeolite films on alumina substrates

A. Said, H. Nouali, L. Limousy, P. Dutournié, L. Josien, J. Toufaily, T. Hamieh, T.J.Daou

*Accepté en Septembre 2015*

## Synthesis of mono and bilayer zeolite films on alumina substrates

## Synthèse de films zéolithiques mono et bicouche sur des substrats d'alumine

Ali Said<sup>a,b</sup>, Habiba Nouali<sup>a</sup>, Lionel Limousy<sup>a</sup>, Patrick Dutournié<sup>a</sup>, Ludovic Josien<sup>a</sup>, Joumana Toufaily<sup>b</sup>, Tayssir Hamieh<sup>b</sup>, T. Jean Daou<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>*Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse, France*

([ali.said@uha.fr](mailto:ali.said@uha.fr), [habiba.nouali@uha.fr](mailto:habiba.nouali@uha.fr), [lionel.limousy@uha.fr](mailto:lionel.limousy@uha.fr), [patrick.dutournié@uha.fr](mailto:patrick.dutournié@uha.fr), [ludovic.josien@uha.fr](mailto:ludovic.josien@uha.fr));

<sup>b</sup>*Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences, Doctorate School of Science and Technology, Lebanese University, Lebanon*

([joumana.toufaily@ul.edu.lb](mailto:joumana.toufaily@ul.edu.lb), [tayssir.hamieh@ul.edu.lb](mailto:tayssir.hamieh@ul.edu.lb));

\* Corresponding author: [jean.daou@uha.fr](mailto:jean.daou@uha.fr), Telephone number: +33 3 89 33 67 39

---

**Abstract:** Bilayer zeolite films ZSM-5/ZSM-5, ZSM-5/EMC-1 and NaY/ZSM-5 were synthesized on  $\alpha$ -alumina plate. The bottom ZSM-5 or Faujasite Y (NaY) zeolite layers were obtained by direct hydrothermal synthesis or by using a seeding step followed by secondary growth method respectively, while the secondary growth method was used for the synthesis of all the top zeolite layers. A complete characterization of the obtained materials is proposed



using various techniques, such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence and nitrogen sorption measurements. Continuous and highly crystallized bi-layer zeolite films with a thickness around 11 to 18  $\mu\text{m}$  were obtained.

**Résumé:** Des films composés de deux couches zéolithiques ZSM-5/ZSM-5, ZSM-5/EMC-1 et NaY/ZSM-5 ont été synthétisés sur des plaques en  $\alpha$ -alumine. Les couches inférieures de zéolithes ZSM-5 ou Faujasite Y (NaY) ont été obtenues respectivement par synthèse hydrothermale directe ou par la méthode d'ensemencement suivie d'une étape de croissance secondaire tandis que la méthode de croissance secondaire a été privilégiée pour la synthèse de toutes les couches supérieures de zéolithes. Une caractérisation complète des matériaux obtenus est proposée en utilisant diverses techniques, telles que la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à balayage, la fluorescence des rayons X et des mesures de manométrie de sorption d'azote. Des films composés de deux couches zéolithiques hautement cristallisés avec une épaisseur variant entre 11 et 18  $\mu\text{m}$  ont été obtenus.

**Keywords:** Zeolite, MFI, FAU, Zeolite film, Bi-layered film, Crystallisation, Secondary growth method.

## **1- Introduction**

Due to the manifold applications of crystalline zeolites, increasing attention worldwide has been paid to the preparation of zeolites in forms suitable for practical utilization and to the development of methods for producing zeolite objects (films, membranes, pellets, microspheres, ...) with controllable thickness. Among these zeolite objects, supported zeolite layers have great potentials and great utilities and their functions and application can be easily tuned by changing the zeolite species used to generate it. Zeolite films and membranes are believed to be important materials in the technology era with novel emerging applications in various fields as membrane separation [1,2], catalysis [3–5], chemical sensors [6,7], anti-microbial coating [8,9], microelectronic devices [10–13] and corrosion resistance [14–16].

Efforts have been devoted to the development of different methods for the synthesis of supported zeolite films such as in-situ crystallization and pre-seeding with regrowth or sticking of nanocrystals on a surface [2]. In-situ crystallization can be realized in traditional liquid phase [1,17,18], by solid state transformation [19] or microwave-assisted hydrothermal synthesis [20] while pre-seeding methods were achieved in alkaline [21] and fluoride [22]

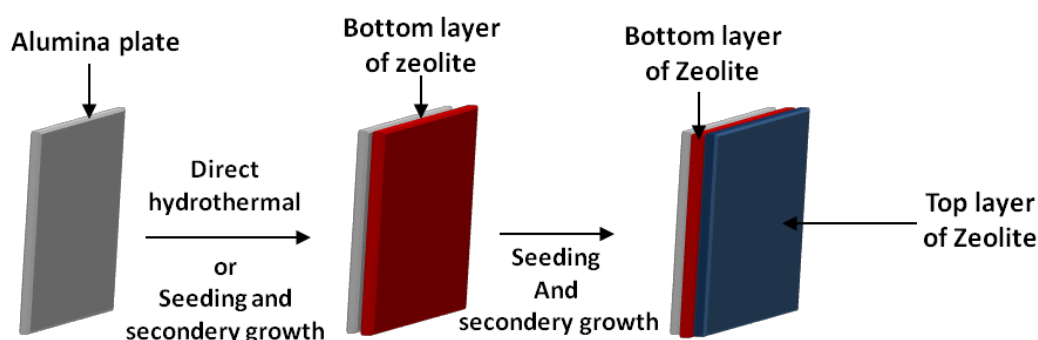
routes. The vapor phase transport method was also used for the synthesis of MFI (Mobil Five) membrane [23]. But unfortunately, most of the efforts focused on the study of single-layered zeolite film/membranes composed of one type of zeolite. If zeolitic materials are selective in size and shape and display various relevant properties depending on their nature or chemical composition, the combination of different zeolites might be a wise solution to enhance some industrial applications. As a consequence, two-layered film of different zeolites were developed to improve separative membranes efficiency [24–26] or to combine the extreme properties of microporous materials. For example, the development of methods to produce bilayer zeolite films composed by high and low silica zeolites on aluminum substrates. The bottom layer is represented by the ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) (MFI structure type) zeolite while EMC-1 (Elf Mulhouse Chemistry 1) zeolite (FAU (faujasite) structure type) or EMC-2 (Elf Mulhouse Chemistry 2) zeolite (EMT (Elf Mulhouse Chemistry Two) structure type) or beta zeolite forms the top layer of the material [27–30]. In this paper MFI-type zeolites and FAU-type zeolites are highlighted due to their big potential for industrial applications

The MFI structure type is characterized by a porous system formed by the interconnection of straight circular channels ( $5.4 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$ ) with sinusoidal and elliptical channels ( $5.1 \text{ \AA} \times 5.4 \text{ \AA}$ ) which is very interesting for some environmental applications such as the removal and/or remediation of anions in water [31] and volatile organic compounds (VOCs) [32–34]. Depending on the silicon to aluminum molar ratio of the microporous framework, ZSM-5 ( $\text{Si/Al} < 500$ ) and Silicalite-1 ( $\text{Si/Al} > 500$ ) are two zeolites presenting the MFI structure [33–37].

FAU type zeolite is of particular interest due to its high aluminum content, i.e. its hydrophilicity. Its porosity is composed of supercages, with a free diameter of  $11.6 \text{ \AA}$ , interconnected through circular 12-member-ring (MR) apertures with a diameter of  $7.4 \text{ \AA}$  [38].

Conventional NaY zeolite (FAU-structure type) presents a silicon-to-aluminum molar ratio between 1.5 and 2.5. High silica FAU-type zeolite, with a silicon to aluminum molar ratio between 3 and 5, can be synthesized directly by using specific structure-directing agents (SDA) in a synthesis hydrogel. Thus, Guth and co-workers reported the crystallization of a high silica FAU-type zeolite commonly named EMC-1 (Elf Mulhouse Chemistry One) by using the 15-crown-5 ether as SDA [38–41].

Consequently, the scope of the present work was to produce zeolite bi-layered films composed by high (ZSM-5 zeolite) and low (EMC-1 and NaY zeolites) silica zeolites on alumina plate as represented in figure 1. Three different zeolite bi-layered films were synthesized, ZSM-5/ZSM-5, ZSM-5/EMC-1 and NaY/ZSM-5. Crystallinity, homogeneity, thickness and Si/Al molar ratio of the both layers as well as other microstructural properties are investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence (XRF) and nitrogen sorption measurements. The weight of the zeolite layer was also estimated by nitrogen sorption measurement using the method of mass assessment.



**Fig.1.** Scheme representing the overall method for the synthesis of a bi-layer zeolite film on alumina plates.

## 2- Experimental section

### 2.1. Materials

The chemical reagents used in this work were aluminum powder (99.95 wt %, Aldrich), sodium hydroxide (NaOH, 99.99 wt %, Aldrich), tetraethylorthosilicate (TEOS, 98 wt %, Aldrich), tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH, 40 wt %, aqueous solution, Aldrich), aluminum isopropoxide (98 wt %, Aldrich), colloidal silica (Ludox HS-40, Aldrich), tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (TMAOH, 5 H<sub>2</sub>O, 98 wt %, Alfa Aesar), sodium aluminate (57 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40 wt.% Na<sub>2</sub>O, Strem Chemicals), 15-crown-5 (98 wt.%, Alfa Aesar) sodium metasilicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O > 98%, Sigma) with aluminum sulfate-18-hydrate (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Aldrich), ethanol and distilled water. All the chemical reagents were of analytical grade.

Pieces of 2 × 2 cm<sup>2</sup> of alumina (0.2 cm thick) were purchased from Final Matériaux avancés (Wissembourg, France).

## **2.2. Pre-treatment of the substrates**

### **2.2.1. Before synthesis of bottom layer of ZSM-5 zeolite**

Pre-treatment of the substrates was fully described in a previous paper [30,42] and consists of cleaning the plates in an aqueous solution of detergent (Alconox, 3 g in 400 mL of distilled water) heated to 60 °C for 1 h [30, 32]. They were then rinsed with distilled water, dried at 70 °C and cooled down to ambient temperature.

### **2.2.2. Before synthesis of bottom layer of NaY zeolite**

Pre-treatment of the substrates was fully described by M. Lassinantti and co-authors [43] and consists of cleaning the plates in acetone for 5 min using an ultrasonic bath. After ultrasonification, the substrates were boiled for 5 min in an alkaline solution having the following volume composition 5H<sub>2</sub>O:1H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:1NH<sub>3</sub> (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 25wt.% NH<sub>3</sub> solution) then in an acidic solution with a volume composition 6H<sub>2</sub>O:1H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:1HCl (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 37% HCl).

## **2.3. Synthesis of bi-layer zeolite films (ZSM-5/ZSM-5 and ZSM-5/EMC-1)**

### **2.3.1. Synthesis of the ZSM-5 bottom layer (MFI structure-type)**

The bottom layer was formed by *in-situ* crystallization of the MFI-type zeolite [30]. The molar composition of the clear solution used for the synthesis of ZSM-5 zeolite films was: 0.08 (TPA)<sub>2</sub>O:0.32 Na<sub>2</sub>O:1 SiO<sub>2</sub>:92 H<sub>2</sub>O:0.0009 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Three vertically alumina plates fixed on a PTFE (Teflon®) holder were immersed into 20 g of solution, placed in a 48 mL Teflon® lined stainless steel autoclave (Top Industrie, Fr.) and heated at 180 °C for 24 h. After hydrothermal synthesis, the coated substrates were rinsed with distilled water and placed in an ultrasonic bath for few minutes to remove the loosely attached crystals. To remove the tetrapropylammonium cations (TPA<sup>+</sup>) occluded in the zeolite pores, the samples were calcined at 550 °C with a low temperature ramp of 1 °C.min<sup>-1</sup> to avoid cracks in film [44].

### **2.3.2. Synthesis of the ZSM-5 top layer (MFI structure-type)**

#### **2.3.2.1. Seeds preparation**

The Silicalite-1 seed crystals were synthesized according to the procedure published by Lew *et al.* [45]. Tetraethylorthosilicate (TEOS), ethanol (100%) and distilled water were mixed in a polypropylene flask. After the tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH; 40 wt %) was added dropwise to the mixture, a clear homogeneous solution was formed with the following molar composition: TPAOH:3 SiO<sub>2</sub>:52.4 H<sub>2</sub>O:25.1 EtOH. The solution was aged at room temperature for 1 day under stirring. Then, the polypropylene bottle is placed in a 60 °C oil bath under stirring. The solutions were kept at these conditions for two days and were then quickly transferred into Teflon-lined autoclaves. The autoclaves were placed into a preheated oven at 100 °C. Zeolite nanocrystals were recovered by centrifugation at 20000 rpm for 1 h. The resulting nanocrystal cakes were purified by three repeated cycles of centrifugation, decanting, and ultrasonic redispersion in distilled water. They were then dried at 95 °C and calcined at 550 °C for 5 h.

#### **2.3.2.2. Seeding step and secondary growth method**

The alumina plate substrates coated by the first layer of ZSM-5 zeolite was placed for 1 hour in a cationic polymer solution (poly(diallyldimethylammonium) chloride 1 wt % aqueous solution, Aldrich) to reverse the negative charge of the ZSM-5 layer surface (by dip coating) [27-29]. The positively charged ZSM-5 bottom layer was then washed with ammonia solution (0.1M) and after with distilled water in order to eliminate the excess of cationic polymer. It was then immersed in the zeolite seeds colloidal suspension described in section 2.3.2.1. for 1 hour using dip coating technique. Strong electrostatic interactions between the positively charged surface and the negatively charged zeolite nanocrystals are thus promoted. The preseeded film was then dried at 50 °C for 3 hours.

The secondary growth step is launched by immersing the first coated and preseeded substrates in the same clear solution used for the synthesis of ZSM-5 bottom layer described in section 2.3.1. at 180 °C for 48 h. The substrates are rinsed abundantly with distilled water, placed in an ultrasonic bath for a few minutes to remove the loosely attached crystals and dried at 70 °C. In order to remove the templates occluded in zeolite pores (tetrapropylammonium

cations), the final samples are calcined at 550 °C with a low temperature ramp of 1°C.min<sup>-1</sup> to avoid cracks in film [27-30, 44].

### **2.3.3. Synthesis of the EMC-1 top layer (FAU structure-type)**

#### **2.3.3.1. Seeds preparation**

The preparation of Faujasite seed crystals and procedure for seeding the substrates is adapted from previous papers [27, 28, 46]. The precursor solution has a molecular composition of 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.2 SiO<sub>2</sub>:3.4 TMAOH:123 H<sub>2</sub>O and was hydrothermally treated at 100 °C for 6 days in a polypropylene bottle. The resulting colloidal suspension of FAU-type seeds was washed by several centrifugation-scattering cycles in distilled water until the pH reached 9. A small amount of the obtained suspension was then dried by lyophilization to have a fine powder suitable for characterization techniques.

#### **2.3.3.2. Seeding step and secondary growth method**

The seeding step procedure applied for the synthesis of the EMC-1 top layer was similar to the one used for the synthesis of the ZSM-5 top layer (section 2.3.2.2.).

The secondary growth step is launched by immersing the first coated and preseeded substrates in a gel of molar composition 2.1 Na<sub>2</sub>O:10 SiO<sub>2</sub>:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5 15-crown-5:100 H<sub>2</sub>O [39]. The mixture was then placed in a 48 mL Teflon® lined stainless steel autoclave (Top Industrie, Fr.) at 110 °C for 15 days [39]. After the synthesis, the substrates are rinsed abundantly with distilled water, placed in an ultrasonic bath for a few minutes to remove the loosely attached crystals and dried at 70 °C. In order to remove the templates occluded in zeolite pores (tetraethyl ammonium for the MFI film and crown ether for the EMC-1 film), the final samples are calcined at 550 °C with a plateau at 380 °C and a low temperature ramp of 1 °C per minute to avoid cracks in films [44].

### **2.4. Synthesis of bi-layer zeolite films (NaY/ZSM-5)**

#### **2.4.1. Synthesis of the NaY bottom layer (FAU structure-type)**

Following the cleaning step described in section 2.2.2., the substrates were treated for 1 hour in a solution containing cationic polymer solution (poly(diallyldimethylammonium) chloride

1 wt % aqueous solution, Aldrich), adjusted to pH 8.0 by addition of a dilute ammonia solution. The substrates were rinsed in a 0.1 M ammonia solution to remove polymer excess. Then, the modified substrates were immersed for 1 hour in the zeolite seeds colloidal suspension described in section 2.3.3.1.. After the adsorption of Faujasite seeds, the substrates were rinsed in a dilute ammonia solution to remove excess crystals. Three seeded substrates were then immediately placed vertically in a synthesis gel placed in a 48 mL Teflon® lined stainless steel autoclave (Top Industrie, Fr.) at 100 °C for 21 h. The molar composition of the synthesis gel was 14 N<sub>2</sub>O:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:10 SiO<sub>2</sub>:798 H<sub>2</sub>O:3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The gel was prepared by mixing an aqueous solution of sodium metasilicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O > 98%) with aluminum sulfate-18-hydrate dissolved in a 1.0 M sodium hydroxide solution. The gel was homogenized under stirring for 2 hours. After cooling, the samples were rinsed in a dilute ammonia solution. In order to investigate the events taking place in the bulk of the film synthesis solution, the bulk product was purified by sedimentation and redispersion in dilute ammonia solution. The purification step was repeated twice, and the dispersion was air dried at 100 °C [43].

#### ***2.4.2. Synthesis of the MFI top layer by seeding (MFI structure-type)***

After the synthesis of NaY bottom layer, the top ZSM-5 layer was synthesized using the method of seeding and secondary growth described above in section 2.3.2..

### ***2.5. Characterization methods***

The zeta potentials of the Silicalite-1 and Faujasite zeolite seeds were measured by laser doppler micro-electrophoresis, (Malvern nano-ZS). Once dried by lyophilization, the seeds are characterized at room temperature by a conventionnal X-ray diffractometer and a scanning electron microscope (SEM). The films were examined by X-ray diffraction (XRD) using a PANalytical, X'Pert Pro diffractometer fitted for flat samples and unit cell parameters were refined thanks to the Win X Pow software. The morphology, homogeneity and thickness of the films were investigated with a SEM (Philips XL30 FEG). For thickness assessment, the films were polished to remove crystals attached on the edges of the substrates.

Complete nitrogen gas adsorption-desorption isotherms were obtained with a Micromeritics



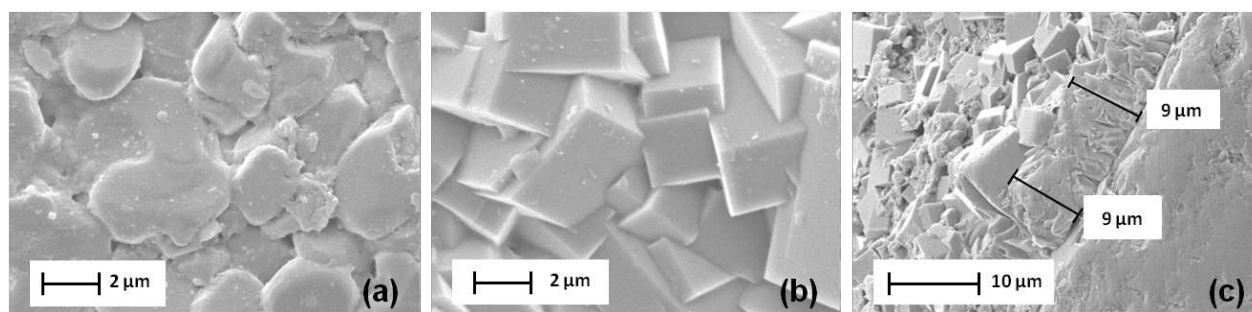
ASAP 2420 apparatus with adapted tubes for the coated substrate dimensions. For better accuracy two alumina substrates are introduced in the tube. The mass of the substrates coated by the zeolite films was assessed by weighing. The microporous volume was separated from the mesoporous volume by the t-plot method. Prior to experiments, the samples were outgassed to a residual pressure of less than 0.8 Pa at 350 °C for 15 hours.

The Si/Al molar ratio of the films was estimated and compared using two different methods including X-Ray Fluorescence (Philips, Magic X) and X-Ray diffraction. In the latter case, the Si/Al molar ratio of the ZSM-5 bottom and top layers and ZSM-5/ZSM-5 bi-layer films was determined from the refinement of the unit cell parameters of the non-calcined ZSM-5 films. According to Guth et al. [47], a linear relation exists between the silicon to aluminum ratio of the MFI-type zeolites and its unit cell volume in certain conditions.

### 3- Results and discussion

#### 3.1. Synthesis of the ZSM-5 bottom layer

In optimized conditions of the direct one-step synthesis, after 24 h of hydrothermal treatment, a continuous film of zeolite ZSM-5 is obtained on alumina plate as shown by SEM image (Fig. 2.b) [48]. In comparison with surface of alumina plate, the asperity of surface is observed (Fig. 2.a). Cross sectional view of the film is shown in Fig. 2.c where a 9  $\mu\text{m}$  thin coating is observed.

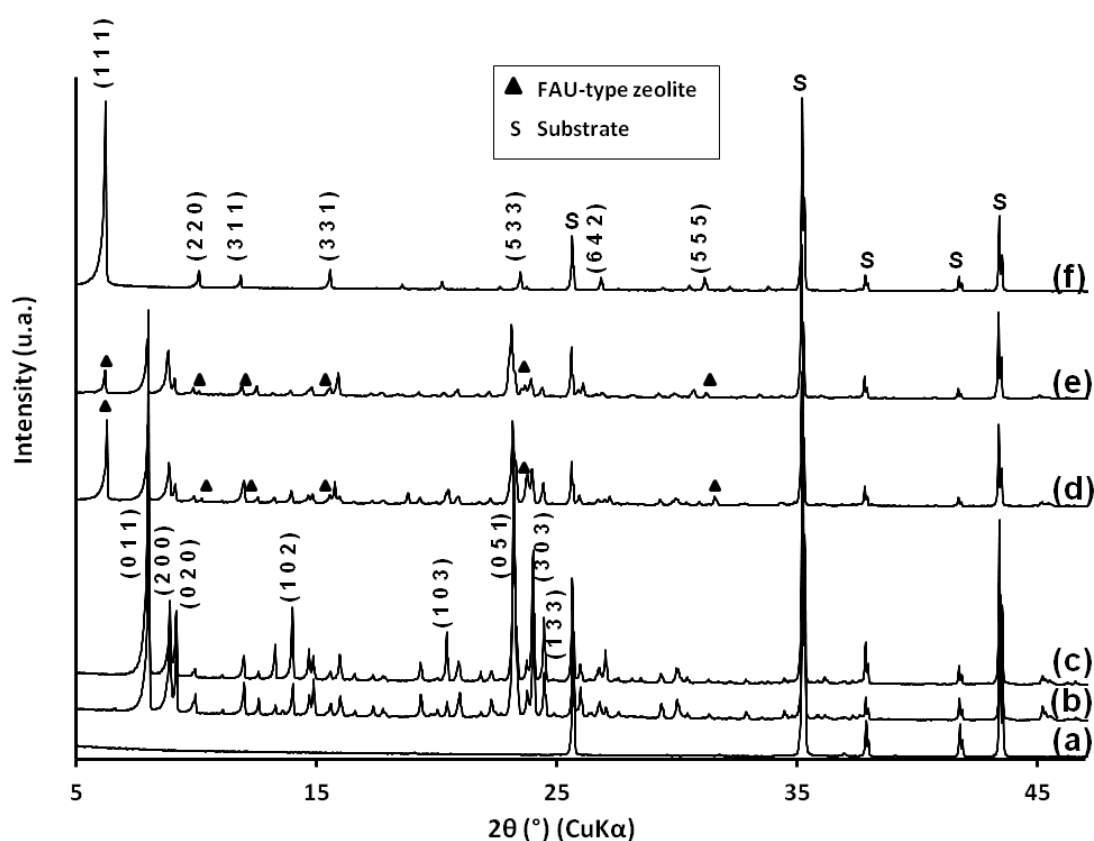


**Fig.2.** SEM images of (a) the surface of alumina plate (b) the surface of ZSM-5 bottom layer and (c) its thickness.

The XRD-pattern of the calcined ZSM-5 bottom layer shows a well crystalline zeolite film with different reflection intensities, which are characteristics of the MFI structure (Fig. 3-b) [30, 34-36, 48, 49]. Five additional peaks characteristics of the alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) are also observed. These five peaks were also observed in the XRD pattern of the uncoated alumina plate (Fig. 3-a). XRD patterns of the calcined ZSM-5 zeolite layer can be indexed in the



monoclinic symmetry, which reveals that the silicon to aluminum molar ratio is higher than 70 [48, 50]. More precisely, the silicon to aluminum ratio was assessed to be 185 according to the relationship existing between the volume and the aluminum atom number of the unit cell [30, 47, 48]. In comparison to the Si/Al ratio with a value of 600 in the MFI synthesis solution, it can be concluded that few of aluminum from the alumina substrate is incorporated into the zeolite coating.



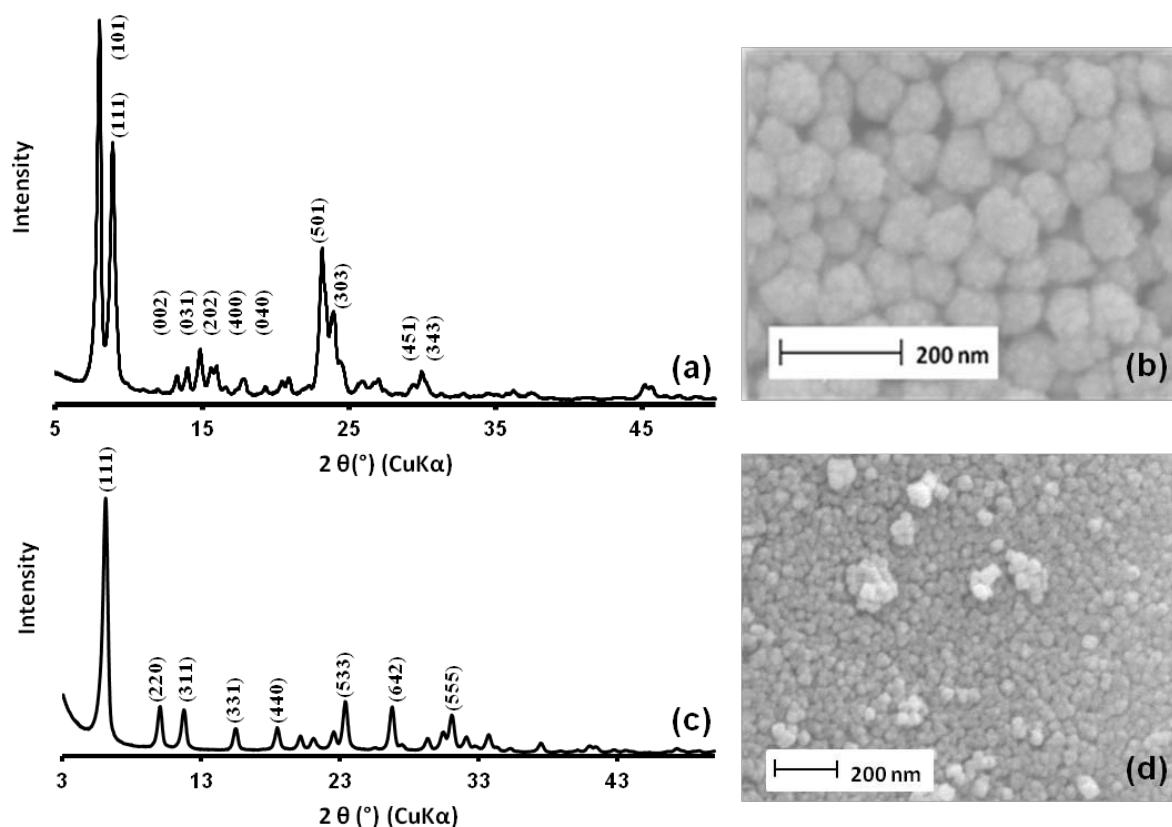
**Fig.3.** XRD patterns of (a) the alumina plate, (b) the ZSM-5 bottom layer synthesized on alumina plate, (c) the ZSM-5/ZSM-5 bi-layer film, (d) the ZSM-5/EMC-1 bi-layer film, (e) the NaY/ZSM-5 bi-layer film and (f) the NaY bottom layer on alumina plate.

### 3.2. Synthesis of the ZSM-5 top layer (ZSM-5/ZSM-5)

The top layer of ZSM-5 zeolite was synthesized using the secondary growth method, using the MFI seeds deposited by dip coating on the MFI coated alumina substrate [48].

The seeds were characterized by XRD and SEM. The XRD pattern corresponds to the MFI-type zeolite with a slight broadening of the peaks due to the small size of the crystals (Fig. 4.a). Scanning electron microscopy image shows spherical crystals with an average size of 70 nm (Fig. 4.b). The zeta potential of the Silicalite-1 zeolite nanocrystals was besides estimated

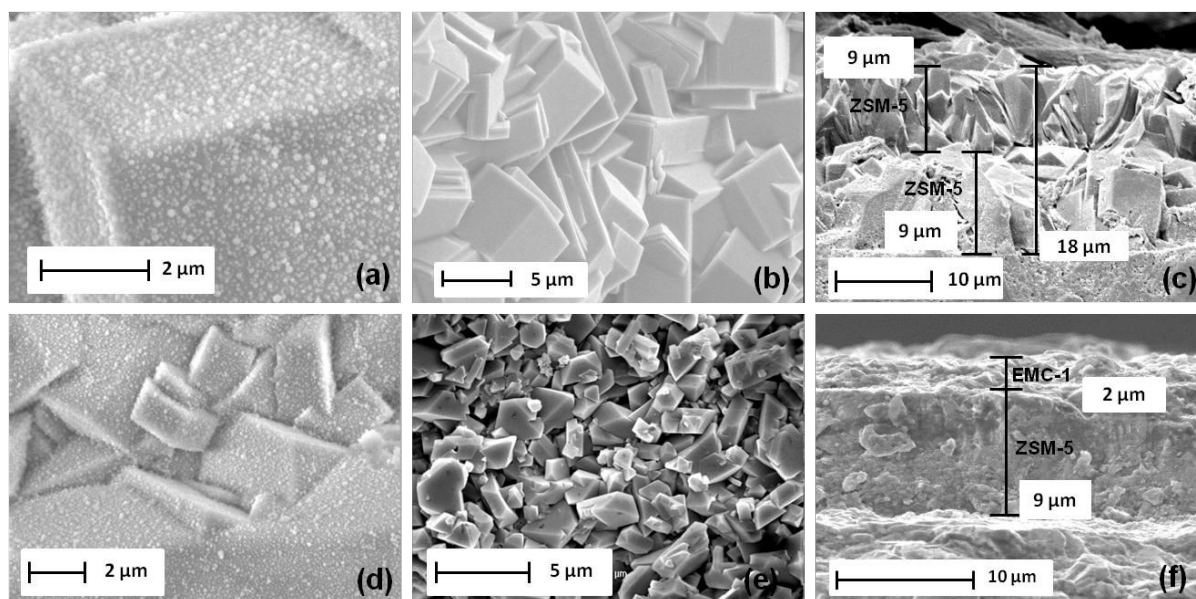
to be -35 mV.



**Fig.4.** XRD patterns and SEM images of Silicalite-1 zeolite seeds (a,b) and Faujasite zeolite seeds (c,d).

Electrostatic interactions between the positively charged ZSM-5 surface (charge reversion with cationic polymer) and seeds are thus promoted. The seeding step efficiency was assessed by SEM (Fig. 5-a) [48]. In Fig. 5-a, the presence of Silicalite-1 seeds attached to the ZSM-5 bottom layer is then evidenced. SEM image corroborates the small size of the Silicalite-1 crystals as well as the homogeneous attachment to the substrate.

The seeded and calcined supports were then immersed in a gel for the synthesis of ZSM-5 zeolite as described above and submitted to a hydrothermal treatment for 24 hours. After this crystallization time, a continuous and dense layer of MFI zeolite is observed by SEM (Fig. 5-b). The ZSM-5 bottom layer is no longer visible. The bi-layer film thickness was evaluated by SEM cross-view observations and is around 18  $\mu\text{m}$ , while the bottom and top layer are respectively 9  $\mu\text{m}$  thick (Fig. 5-c).



**Fig.5.** SEM images of (a) the seeded bottom layer of ZSM-5 zeolite, (b) the ZSM-5 top layer surface after hydrothermal treatment on seeded substrate, (c) the thickness of ZSM-5/ZSM-5 bi-layer film, (d) the seeded bottom layer of ZSM-5 zeolite with nanosized crystals of Faujasite zeolite, (e) the EMC-1 top layer surface and (f) the thickness of ZSM-5/EMC-1 bi-layer film.

The XRD-pattern shows different reflection intensities, which are characteristics of the MFI structure (Fig. 3-c) [30, 34-36, 48, 49]. Based on each zeolite film thickness, the volume of a given coated zeolite can be deduced. According to the zeolite density (calculated as in bulk) and the dimensions of the zeolite film, the composition of the film can be evaluated to be around 50 wt.% for the ZSM-5 bottom layer and 50 wt.% for the ZSM-5 top layer (See table 1). As described thereafter, this result is also confirmed by nitrogen sorption measurements. The silicon to aluminum ratio of the bi-layer was increased from 185 to 305 according to the relationship existing between the volume and the aluminum atom number of the unit cell [47].

**Table 1:** Useful data for the determination of the bi-layer film composition.

Bi-layer zeolite films		Layer thickness <sup>a</sup> (μm)	$V_{layer}$ (cm <sup>3</sup> /g STP)	$V_{layer}^b$ (cm <sup>3</sup> /g)	Zeolite weight per substrate <sup>c</sup> (mg)	Composition of the bi-layer film <sup>c</sup> (wt.%)	Composition of the bi-layer film <sup>d</sup> (wt.%)
ZSM-5/ZSM-5	ZSM-5*	9	1.32	$2.04 \times 10^{-3}$	~16.3	50.8	50
	ZSM-5**	9	1.26	$1.95 \times 10^{-3}$	~15.8	49.2	50
ZSM-5/EMC-1	ZSM-5*	9	1.32	$2.04 \times 10^{-3}$	~16.3	86.2	85.4
	EMC-1**	2	0.34	$0.53 \times 10^{-3}$	~ 2.6	13.8	14.6
NaY/ZSM-5	NaY*	3	0.52	$0.80 \times 10^{-3}$	~3.6	14.3	15.1
	ZSM-5**	12	1.59	$2.46 \times 10^{-3}$	~21.5	85.7	84.9

<sup>a</sup> Film thickness determined from SEM observations.

<sup>b</sup> Micropore volume of the zeolite layers determined from N<sub>2</sub> sorption results.

<sup>c</sup> Determined from N<sub>2</sub> sorption results.

<sup>d</sup> Determined from the density of the zeolite and the dimensions of the layer (density of ZSM-5 is 1.78 g.cm<sup>-3</sup>, EMC-1 is 1.37 g.cm<sup>-3</sup> and NaY is 1.27 g.cm<sup>-3</sup>)

(\*) Bottom layer; (\*\*) Top layer.

### 3.3. Synthesis of the EMC-1 top layer (ZSM-5/EMC-1)

The top layer of EMC-1 zeolite was synthesized by the secondary growth method, using NaX FAU-type seeds deposited by dip coating on the MFI coated alumina substrates [28].

The seeds were characterized by XRD and SEM. The XRD pattern of the seeding particles corresponds to the X zeolite with a slight broadening of the peaks due to the small size of the crystals (Fig. 4.c). This fact is backed by the SEM image of the sample, showing crystals of 40 nm size (Fig. 4.d). The zeta potential of the Faujasite nanocrystals was -68 Mv [28]. Electrostatic interactions between the positively charged ZSM-5 surface (charge reversion) and NaX seeds are thus promoted. The seeding step efficiency was assessed by SEM inspection of the MFI coated substrate prior and after the immersion in the colloidal suspension of seeds (Fig. 5-d). In Fig. 5-d, the presence of Faujasite seeds attached to the

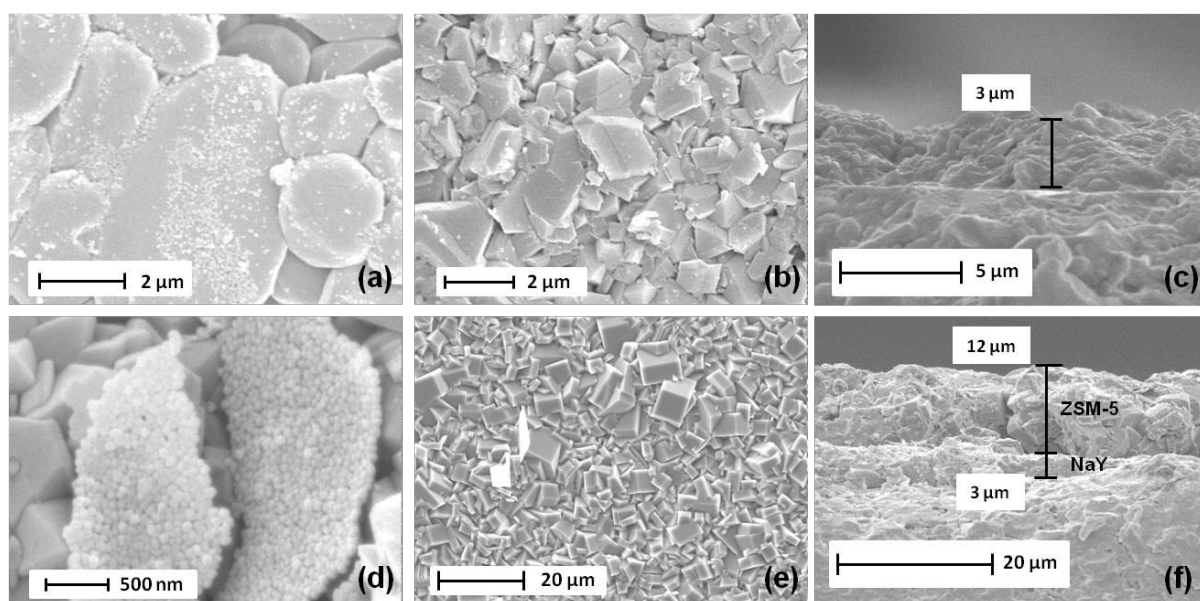
ZSM-5 bottom layer is then evidenced. SEM image corroborates the small size of the FAU-type crystals as well as the homogeneous attachment to the substrate.

The seeded and uncalcined supports were then immersed in a conventional gel for EMC-1 zeolite synthesis as described above and submitted to a hydrothermal treatment for 15 days. After this crystallization time, a continuous and dense layer of EMC-1 zeolite is observed by SEM (Fig. 5-e). The bipyramidal shape crystals are typical of the EMC-1 zeolite morphology and the ZSM-5 bottom layer is no longer visible [28]. The existence of both ZSM-5 and EMC-1 zeolites in the bi-layer film is confirmed by XRD patterns as reported in Fig. 3-d where peaks corresponding to both zeolite phases are observed. The bi-layer film thickness was evaluated by SEM cross-view image and is around 11  $\mu\text{m}$ , while the bottom and top layer are respectively 9  $\mu\text{m}$  and 2  $\mu\text{m}$  thick (Fig. 5-f). Based on each zeolite film thickness, the volume of a given coated zeolite can be deduced. According to the zeolite density (calculated as in bulk), the composition of the bi-layer film can be evaluated to be 85.4 wt.% for the ZSM-5 bottom layer and 14.6 wt.% for the EMC-1 top layer (Table 1). As described thereafter, this result is also confirmed by nitrogen sorption measurements.

### ***3.4. Synthesis of the NaY zeolite bottom layer (NaY/ZSM-5)***

The bottom layer of NaY zeolite was synthesized by the secondary growth method, using NaX seeds deposited by dip coating directly on the alumina substrate. Electrostatic interactions between the positively charged alumina plate surface and seeds are thus promoted. The seeding step efficiency was assessed by SEM. In Fig. 6-a, the presence of Faujasite seeds attached to the alumina plate is evidenced. After the crystallization step, a homogeneous film constituted of bipyramidal crystals characteristic of FAU-type zeolite is observed (Fig. 6-b). Cross sectional view of the film is shown in Fig. 6-c where a 3  $\mu\text{m}$  thin coating is observed. The XRD-pattern shows different reflection intensities, which are characteristics of the NaY zeolite (Fig. 3.f) [51]. The silicon to aluminum molar ratio was assessed to be 1.53.





**Fig.6.** SEM images of (a) the seeded alumina plate with nanosized crystals of FAU-type zeolite, (b) the NaY bottom layer surface synthesized on alumina plate after hydrothermal treatment on the seeded substrate, (c) the thickness of NaY bottom layer, (d) the seeded bottom layer of NaY zeolite with nanosized crystals of MFI-type zeolite, (e) the ZSM-5 top layer surface after hydrothermal treatment on seeded substrate, (f) the thickness of NaY/ZSM-5 bi-layer film.

### 3.5. Synthesis of the ZSM-5 top layer (NaY/ZSM-5)

The ZSM-5 top layer was synthesized by the secondary growth method as shown above, using Silicalite-1 seeds deposited by dip coating on the NaY coated alumina substrates. The seeding step efficiency was assessed by SEM inspection of the FAU coated substrate prior and after the immersion in the colloidal suspension of seeds (Fig. 6-b and 6-d). In Fig. 6-d, the presence of Silicalite-1 seeds (agglomerated particles) attached to the NaY bottom layer is then evidenced.

The seeded supports were then immersed in a gel as described above and submitted to a hydrothermal treatment for 24 hours. After this crystallization time, a continuous and dense layer of ZSM-5 zeolite is observed by SEM (Fig. 6-e). The prismatic shape crystals typical of the MFI-type zeolite morphology eclipsed the NaY bottom layer. The bi-layer film thickness was evaluated by SEM cross-view observations and is around 15  $\mu\text{m}$ , while the bottom and top layer are respectively 3  $\mu\text{m}$  and 12  $\mu\text{m}$  thick (Fig. 6-f). The existence of both NaY and ZSM-5 zeolites in the bi-layer film is confirmed by XRD patterns as reported in Fig. 3-e where peaks belonging to the two different phases are observed. XRD patterns of the calcined ZSM-5 zeolite top layer can be indexed in the monoclinic symmetry, which reveals that the silicon to aluminum molar ratio is higher than 70 [48, 50]. More precisely, the silicon to

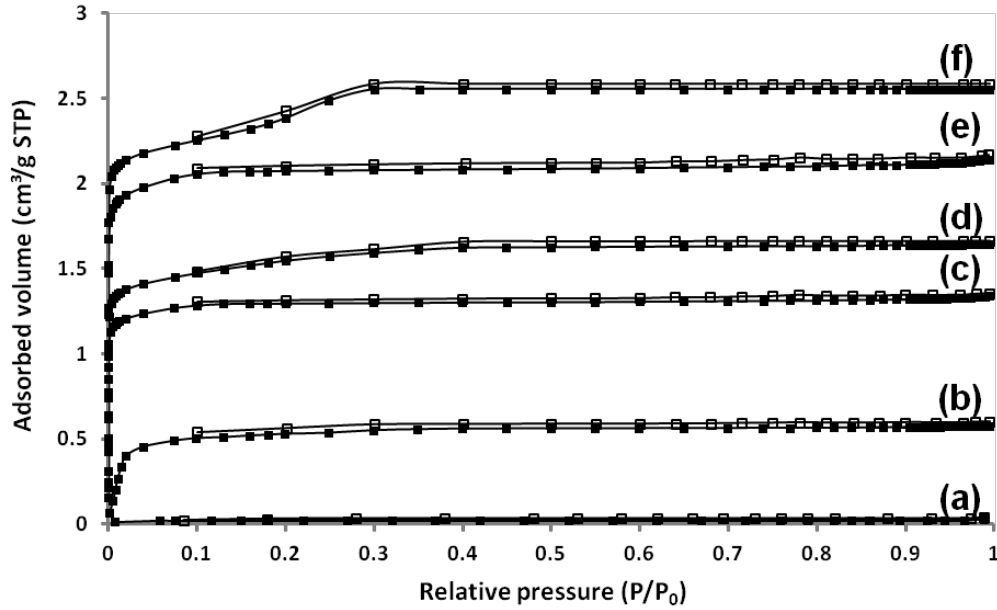
aluminum ratio was assessed to be 76 according to the relationship existing between the volume and the aluminum atom number of the unit cell [30, 47, 48]. Based on each zeolite layer thickness, the volume of a given coated zeolite can be deduced. According to the zeolite density (calculated as in bulk), the composition of the film can be evaluated to be around 15.1 wt.% for the NaY bottom layer and 84.9 wt.% for the ZSM-5 top layer (See table 1). As described thereafter, this result is also confirmed by nitrogen sorption measurements.

### **3.6. Sorption properties**

Nitrogen sorption properties of the uncoated alumina substrate and coated alumina substrates with a mono or bi-layer zeolite films were investigated in order to assess the pore accessibility of the zeolite film. According to the IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) classification [52], isotherms reported in Fig. 7 are of type I and characteristics of pure microporous materials. This result confirms the SEM investigations done on the surface of the zeolite bottom and top layers where no inter-crystalline voids or cracks were observed. A step in the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the bi-layer film composed by ZSM-5/ZSM-5 zeolites can be observed between 0.1 and 0.3 p/p<sup>0</sup> which corresponds to a densification of the adsorbate phase [53]. This step seems to decrease by decreasing the Si/Al molar ratio of the ZSM-5 film. The isotherm corresponding to the bi-layer film composed by ZSM-5/ZSM-5 zeolites presents a total nitrogen adsorbed volume of 2.58 cm<sup>3</sup>/g STP (STP : Standard Temperature and Pressure) of sample (Fig. 7-f), including the mass of the alumina plates, while the nitrogen adsorbed volume of the bottom layer is 1.32 cm<sup>3</sup>/g STP which corresponds to a microporous volume of 2.04.10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g (see Table 1 and Fig. 7-c). The bi-layer film exhibits logically a higher nitrogen adsorbed volume representing an increase of 1.26 cm<sup>3</sup>/g STP (which corresponds to a microporous volume of 1.95.10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g).

In the same way, the isotherm corresponding to the bi-layer film composed by ZSM-5 and EMC-1 zeolites presents a total nitrogen adsorbed volume of 1.66 cm<sup>3</sup>/g STP of sample (Fig. 7-d), including the mass of alumina plates. The bi-layer film exhibits logically a higher nitrogen adsorbed volume representing an increase of 0.34 cm<sup>3</sup>/g STP (which corresponds to a microporous volume of 0.53.10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g) (see Table 1). The isotherm corresponding to the bi-layer film composed by NaY and ZSM-5 zeolites presents a total nitrogen adsorbed volume of 2.11 cm<sup>3</sup>/g STP of sample (Fig. 7-e), including the mass of alumina plates, while the nitrogen adsorbed volume of the bottom layer is 0.52 cm<sup>3</sup>/g STP (Fig. 7-b) which corresponds

to a microporous volume of  $0.80 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  (see Table 1). The bi-layer film exhibits logically a higher nitrogen adsorbed volume representing an increase of  $1.59 \text{ cm}^3/\text{g}$  STP (which corresponds to a microporous volume of  $2.46 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ ).



**Fig.7.** Nitrogen adsorption (filled symbol)/desorption (open symbol) isotherms at  $-196^\circ\text{C}$  for (a) the alumina plate, (b) The NaY bottom layer, (c) the ZSM-5 bottom layer, (d) the ZSM-5/EMC-1 bi-layer film, (e) the NaY/ZSM-5 bi-layer film and (f) the ZSM-5/ZSM-5 bi-layer film. The nitrogen adsorbed volume is expressed per gram of sample, including the mass of the substrates.

As previously stated, the nitrogen sorption results represent also a reliable method for the determination of the mass composition of the bi-layer film. The first step consists in estimating the mass of the bottom layer by comparing the nitrogen adsorbed volume of the ZSM-5, EMC-1 and NaY films ( $V(\text{sample})$ ) to the nitrogen adsorbed volume of the equivalent powder ( $V(\text{equivalent powder})$ ) whose well known value is  $120 \text{ cm}^3/\text{g}$  STP for ZSM-5, 207 for EMC-1 and 214 for NaY (which corresponds to a microporous volume of  $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$  for ZSM-5 zeolite and  $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$  for EMC-1 and NaY zeolites) [28, 30, 38, 48, 51]. A simple equation given below is basically used to calculate the amount of zeolite coated on the substrate (Eq. (1)) [27-30, 48]. The mass of the sample ( $m_{\text{total}}(\text{sample})$ ), including the two alumina substrates and the zeolite layers (See table 2), is determined by weighing.

$$m(\text{layer}) = \frac{V(\text{sample}) \times m_{\text{total}}(\text{sample})}{V(\text{equivalent powder})} \quad (1)$$



V stands for total nitrogen adsorbed volume expressed in  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  STP and  $m_{\text{total}}$  is the sample mass assessed by weighing in g.

Based on this equation, it could be inferred that each alumina substrate is coated with 16.3 mg of ZSM-5 zeolite for bottom layer and 15.8 mg for top layer in the bi-layer ZSM-5/ZSM-5 film. This bi-layer film is then composed by 50.8 wt.% of the ZSM-5 bottom layer and 49.2 wt.% of the ZSM-5 top layer (see Table 1). The same equation is used to determine the mass of NaY and EMC-1 zeolites forming the bottom layer or top layer of the two other bi-layer film. The nitrogen adsorbed volume of EMC-1 is deduced by subtracting the total nitrogen adsorbed volume of the bi-layer ZSM-5/EMC-1 film to the nitrogen adsorbed volume of the bottom ZSM-5 layer previously measured ( $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$  STP). The mass of EMC-1 zeolite layer is then assessed to 2.6 mg on each substrate. The nitrogen adsorbed volume of the equivalent EMC-1 powder was measured on EMC-1 powder synthesized in the same condition ( $207 \text{ cm}^3/\text{g}$  STP). Consequently, the bi-layer film is composed by 86.2 wt.% of ZSM-5 zeolite and 13.8 wt.% of EMC-1 zeolite (see Table 1). For bi-layer NaY/ZSM-5 film, based on the equation, it could be inferred that each alumina substrate is coated with 3.6 mg of NaY zeolite for bottom layer. The nitrogen adsorbed volume of ZSM-5 top layer is deduced by subtracting the total nitrogen adsorbed volume of the bi-layer NaY/ZSM-5 film to the nitrogen adsorbed volume of the bottom NaY layer previously measured ( $1.59 \text{ cm}^3/\text{g}$  STP). The mass of the ZSM-5 zeolite layer is then assessed to 21.5 mg on each substrate. The nitrogen adsorbed volume of the equivalent Faujasite powder was measured on powder synthesized in the same conditions ( $214 \text{ cm}^3/\text{g}$  STP) [28, 30, 38, 48, 51]. Consequently, the bi-layer film is composed by 14.3 wt.% of NaY zeolite and 85.7 wt.% of ZSM-5 zeolite (see Table 1). This result is in agreement with the mass composition determined by film thickness and zeolite density. The sorption method was already used to determine the amount of zeolites coated on cordierite monoliths, aluminum substrates and macroporous alumina substrates [27-30, 48, 54].

**Table 2:** The mass of the samples ( $m_{\text{total}}(\text{sample})$ ), including the two alumina substrates and the zeolite layers, determined by weighing.

<i>Zeolite films</i>	ZSM-5	ZSM-5/ZSM-5	ZSM-5/EMC-1	NaY	NaY/ZSM-5
$m_{\text{total}}(\text{Sample})^*$ (g)	2.963	2.995	3.005	2.972	3.17

\* The weights of the starting alumina substrates which have been coated is not exactly the same.

#### 4- Conclusion

Two zeolitic bi-layer zeolite films composed of a ZSM-5 zeolite bottom layer and a ZSM-5 or EMC-1 zeolites as top layer and a bi-layer composed of a NaY zeolite as bottom layer and a ZSM-5 zeolite as top layer were synthesized on alumina plate using a hydrothermal treatment and secondary growth synthesis method. SEM and XRD results of both layers clearly indicate a homogeneous, highly crystallized and intergrown coating without defects. The continuity of the bottom layers and the top layers was ensured by the seeding step which represents an important parameter of the synthesis procedure. The whole porosity of the three bi-layer films is available as deduced from nitrogen sorption measurements, which are promising for future adsorption and nanofiltration applications.

#### Acknowledgements

We thank Ludovic Josien and Laure Michelin for their assistance with the X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X-ray fluorescence.

## References

- [1] A.S.T. Chiang, K.J. Chao, J. Phys. Chem. Solids 62 (2001) 1899–1910.
- [2] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, Micropor. Mesopor. Mater. 38 (2000) 3–24.
- [3] J.C. Jansen, J.H. Koegler, H. van Bekkum, H.P.A. Calis, Micropor. Mesopor. Mater. 21 (1998) 213–226.
- [4] N. van der Puil, F.M. Dautzenberg, H. van Bekkum, J.C. Jansen, Micropor. Mesopor. Mater. 27 (1999) 95–106.
- [5] V. Sebastián, O. de la Iglesia, R. Mallada, L. Casado, G. Kolb, V. Hessel, J. Santamaría, Micropor. Mesopor. Mater. 115 (2008) 147–155.
- [6] M. Vilaseca, C. Yagüe, J. Coronas, J. Santamaria, Sens. Actuators, B 117 (2006) 143–150.
- [7] M.A. Urbiztondo, I. Pellejero, M. Villarroya, J. Sesé, M.P. Pina, I. Dufour, J. Santamaria, Sens. Actuators, B 137 (2009) 608–616.
- [8] A.M.P. McDonnell, D.E. Beving, A. Wang, W. Chen, Y. Yan, Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 336–340.
- [9] H. Dogan, M. Koral, T.Y. Inan, J. Plast. Film Sheet. 25 (2009) 200–207.
- [10] A. Mitra, T. Cao, H. Wang, Z. Wang, L. Huang, S. Li, Z. Li, Y. Yan, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2946–2949.
- [11] H.K. Hunt, C.M. Lew, M. Sun, Y. Yan, M.E. Davis, Micropor. Mesopor. Mater. 130 (2010) 49–55.
- [12] Y. Liu, C.M. Lew, M. Sun, R. Cai, J. Wang, G. Kloster, B. Boyanov, Y. Yan, Angew. Chem., Int. Ed. 48 (2009) 4777–4780.
- [13] M.E. Davis, Nature 417 (2002) 813–821.
- [14] D.E. Beving, A.M.P. McDonnell, W. Yang, Y. Yan, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) B325–B329.
- [15] A. Mitra, C.W. Kirby, Z. Wang, L. Huang, H. Wang, Y. Huang, Y. Yan, Micropor. Mesopor. Mater. 54 (2002) 175–186.
- [16] R. Cai, M. Sun, Z. Chen, R. Munoz, C. O'Neill, D.E. Beving, Y. Yan, Angew. Chem., Int. Ed. 47 (2008) 525–528.
- [17] K.T. Jung, Y.G. Shul, J. Membr. Sci. 191 (2001) 189–197.
- [18] E.R. Geus, M.J. den Exter, H. van Bekkum, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88 (1992) 3101–3109.
- [19] G.J. Myatt, P.M. Budd, C. Price, S.W. Carr, J. Mater. Chem. 2 (1992) 1103–1104.
- [20] C.D. Madhusoodana, R.N. Das, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada,

Micropor. Mesopor. Mater. 46 (2001) 249-255.

[21] C.D. Madhusoodana, R.N. Das, Y. Kameshima, , K. Okada, J. Mater. Sci. 41 (2006) 1481-1487.

[22] G. Xomeritakis, A. Gouzinis, S. Nair, T. Okubo, M. He, R.M. Overney, M. Tsapatsis, Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 3521-3531.

[23] M.L. Gualtieri, A.F. Gualtieri, M. Prudenziati, Micropor. Mesopor. Mater. 111 (2008) 604-611.

[24] E. Lai, E. Corcoran, US Patent 6037292 (2000).

[25] X. Zhang, H. Liu, K.L. Yeung, J. Phys. Chem. Solids 66 (2005) 1034–1038.

[26] Y. Kiyozumi, T. Nagase, Y. Hasegawa, F. Mizukami, Mater. Lett. 62 (2008) 436– 439.

[27] T.J. Daou, N. Lauridant, G. Arnold, L. Josien, D. Faye, J. Patarin, Chemical Engineering Journal. 234 (2013) 66–73.

[28] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, Micropor. Mesopor. Mater. 172 (2013) 36–43.

[29] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, J. Patarin, D. Faye, Micropor. Mesopor. Mater. 166 (2013) 79–85.

[30] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, Micropor. Mesopor. Mater. 152 (2012) 1–8.

[31] J. Schick, T.J. Daou, P. Caullet, J-L. Paillaud, J. Patarin, C. Mangold-Callarec, Chem. Commun. 47 (2011) 902–904.

[32] P.A. Jacobs, H.K. Bayer, J. Valyon, Zeolites 1 (1981) 161–168.

[33] A.F. Cosseron, T.J. Daou, L. Tzanis, H. Nouali, I. Deroche, B. Coasne, V. Tschamber, Micropor. Mesopor. Mater. 173 (2013) 147–154.

[34] I. Kabalan, G. Rioland, H. Nouali, B. Lebeau, S. Rigolet, M.B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamiyeh, T.J. Daou, RSC Adv. 4 (2014) 37353–37358.

[35] I. Khay, T.J. Daou, H. Nouali, A. Ryzhikov, S. Rigolet, J. Patarin, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 3935–3941.

[36] L. Tzanis, H. Nouali, T.J. Daou, M. Soulard, J. Patarin, Mater. Lett. 115 (2014) 229–232.

[37] J. Dhainaut, T.J. Daou, Y. Bidal, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil, A. Defoin, L. Rouleau and J. Patarin, Cryst. Eng. Comm. 15 (2013) 3009–3015.

[38] J. Dhainaut, T. J. Daou, A. Chappaz, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil,

- A. Defoin, L. Rouleau, J. Patarin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 174 (2013) 117–125.
- [39] F. Delprato, L. Delmotte, J.-L. Guth, L. Huve, *Zeolites* 10 (1990) 546–552.
- [40] F. Delprato, J.-L. Guth, D. Anglerot, C. Zivkov, FR Patent (1988) 8.813.269.
- [41] F. Dougnier, J. Patarin, J.-L. Guth, D. Anglerot, *Zeolites* 12 (1992) 160–166.
- [42] D.E. Beving, A.M.P. McDonnell, W. Yang, Y. Yan, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B325–B329.
- [43] M. Lassinantti, J. Hedlund, J. Sterte, *Micropor. Mesopor. Mater.* 38 (2000) 25–34.
- [44] J. Dong, Y.S. Lin, M.Z.-C. Hu, R.A. Peascoe, E.A. Payzant, *Micropor. Mesopor. Mater.* 34 (2000) 241–253.
- [45] C.M. Lew, Z. Li, S.I. Zones, M. Sun, Y. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.* 105 (2007) 10–14.
- [46] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5616–5624.
- [47] J.L. Guth, L. Delmotte, M. Soulard, B. Brunard, J.F. Joly, D. Espinat, *Zeolites* 12 (1992) 929–935.
- [48] A. Said, L. Limousy, H. Nouali, L. Michelin, J. Halawani, J. Toufaily, T. Hamieh, P. Dutournier, T.J. Daou, *J. Cryst. Growth*, 428 (2015) 71–79.
- [49] I. Kabalan, I. Khay, H. Nouali, A. Ryzhikov, B. Lebeau, S. Albrecht, S. Rigole, M.B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamieh, T.J. Daou, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 18074–18083.
- [50] H. Nakamoto, H. Takahashi, *Chem. Lett.* 10 (1981) 1013–1016.
- [51] J. Dhainaut, T. J. Daou, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, L. Rouleau, J. Patarin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 170 (2013) 346–351.
- [52] K.S.W. Sing, D. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [53] P.L. Llewellyn, J.-P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, *Langmuir* 9 (1993) 1852–1856.
- [54] A. Mosca, O. Öhrman, J. Hedlund, I. Perdana, D. Creaser, *Micropor. Mesopor. Mater.* 120 (2009) 195–205.
- [55] A. Said, T.J. Daou, L. Limousy, J. Bickai, J. Halwani, J. Toufaily, T. Hamieh, P. Dutournier, *Mater. Express*, 5 (2015) 451–456.

**2. Publication accepté au journal Materials express (Elsevier) : Surface energy modification of a Na-mordenite thin layer treated by alkaline solution**

Surface energy modification of a Na-mordenite thin layer treated by alkaline solution

A. Said, T.J. Daou, L. Limousy, J. Bikai, J. Halawani, J. Toufaily, T. Hamieh, P. Dutournié, *Materials Express*, 5, **2015**, 451-456.

**Surface energy modification of a Na-mordenite thin layer treated by an alkaline solution**

Ali Said<sup>1,2</sup>, T. Jean Daou<sup>1</sup>, Lionel Limousy<sup>1,\*</sup>, Jacques Bikai<sup>1</sup>, Jalal Halwani<sup>2</sup>, Joumana Toufaily<sup>2</sup>, Tayssir Hamieh<sup>2</sup>, Patrick Dutournié<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Strasbourg (UDS), University of Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse, France.

<sup>1</sup> Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences, Doctorate School of Science and Technology, Lebanese University, Lebanon

\* Corresponding author: [lionel.limousy@uha.fr](mailto:lionel.limousy@uha.fr), Telephone number: +33 3 89 33 67 53, Fax number: +33 3 89 33 68 85

## **Abstract**

The determination of the surface free energy of zeolite membranes is a key parameter to determine the solutes affinity with the active filtration layer. Flat mordenite (MOR-type) zeolite membranes were synthesized on  $\alpha$ -alumina platelets by deep coating methodology. These membranes have undergone an alkaline treatment. Surface and textural characterizations were performed before and after the mild alkaline treatment in order to evaluate the modifications of the zeolite structure, surface charge and polarity. Results showed that the mild alkaline treatment increases the hydrophilicity of Na-mordenite surface. The OWRK (Owens, Wendt, Rabel and Kaelble) method allowed following the variation of the polar component of the free energy due to the extraction of silicon atoms from the zeolite framework. These results contribute strongly in the understanding of mass transport in porous tubular ultrafiltration (UF)/nanofiltration (NF) zeolite membranes.

**Keywords:** Zeolite membrane, Na-mordenite layer, surface polarity, nanofiltration, surface free energy

## **1. INTRODUCTION**

Membrane separation process was widely applied in water treatment applications and for the separation of valuable components present in solution. In particular, the development of low cut-off ultrafiltration membranes allowed the selective fractionation of high-added value molecules from aqueous solutions. Different materials were used as filtration layer: cellulose propionate polymer <sup>(1)</sup>, polysulfone <sup>(2)</sup>, polyacrylonitrile <sup>(3)</sup>, titania <sup>(4)</sup> or zirconia <sup>(5)</sup>. Recently, a low cut-off UF membrane with an active filtration layer consisting in an agglomerated zeolite crystal layer was developed and studied.<sup>(6)</sup> Zeolites are alumino-silicate materials, which present specific properties such as surface acidity, variable hydrophilicity, cationic exchange, good mechanical and chemical stabilities, and molecular pore size (0.4 to 1 nm). These properties prompted the developement of zeolite-coated ceramic membranes for pervaporation, nanofiltration and reverse-osmosis applications.<sup>(7,8)</sup> Thin zeolite membranes were more especially used for the desalination of salty water.<sup>(9-13)</sup> However, the use of zeolite as filtration layer for low cut-off UF membrane was not extensively studied. Recently, the effect of alkaline treatment on the selectivity of a Na-mordenite low cut-off UF membrane for aqueous solutions containing halogen anions has been examined.<sup>(14)</sup> Experimental tests showed that the membrane was able to retain partially fluoride ions, while chloride, bromide



and iodide ions were preferentially transmitted. Pyridine adsorption and infrared analysis indicated the formation of pseudo Lewis sites responsible of the modification of the membrane selectivity.<sup>(15)</sup> The authors concluded that the latter modification leads to an increase of the polarity of the Na-mordenite crystals surface. Therefore, the dipole-dipole interactions (Van der Waals forces) between the surface of the Na-mordenite crystals and the hydrated ions changed.<sup>(16)</sup> Nevertheless, it was not possible to measure these interactions due to the cylindrical shape of the Na-mordenite membrane. Navajas et al. showed that the treatment of mordenite membranes with alkali solutions leads to an increase of the selectivity for the separation of water/ethanol solutions containing acids.<sup>(17)</sup> Authors attributed the selectivity modification to the decrease of the zeolite framework silicon/alumina (Si/Al) molar ratio or to the increase of the Na-mordenite crystallinity. Several studies showed that the Si/Al ratio modification and the presence of surface defaults have significant effects on the interaction between the zeolite surface and water molecules as well as on their transport within the zeolite.<sup>(18-21)</sup> The interaction between the solvent, the solute and the porous medium (zeolite membrane) is not easily measured. Hence, several numerical investigations were performed for their estimation by indirect methods.<sup>(16-22)</sup> These interactions are mainly described by dielectric contributions. In particular these interactions are taken into account by the difference between the dielectric constants of the active filtration layer and the solvent. The assessment of surface interactions between the solvent and the active layer of membranes is still under investigation.

The aim of this present work is to measure the effect of an alkaline treatment on the Na-mordenite surface properties. To achieve this goal, flat Na-mordenite membranes were synthesized by deep coating methodology. Then, the polar component of the surface energy before and after an alkaline treatment was evaluated. Zetametry measurements were also carried out on Na-mordenite powders to examine the evolution of the surface charge of Na-mordenite particles.

## **2. EXPERIMENTAL DETAILS**

### **2.1. Preparation of Na-mordenite membranes**

The synthesis of Na-mordenite was achieved on square  $\alpha$ -alumina platelets ( $4 \text{ cm}^2$ ) purchased from Rott, France. A pre-treatment of the  $\alpha$ -alumina platelets was performed with an Alconox solution at  $60^\circ\text{C}$  for 1 h before impregnation (3 g of Alconox in 400 mL of demineralized water)<sup>(23)</sup>. The synthesis of Na-mordenite was achieved by the sol-gel methodology

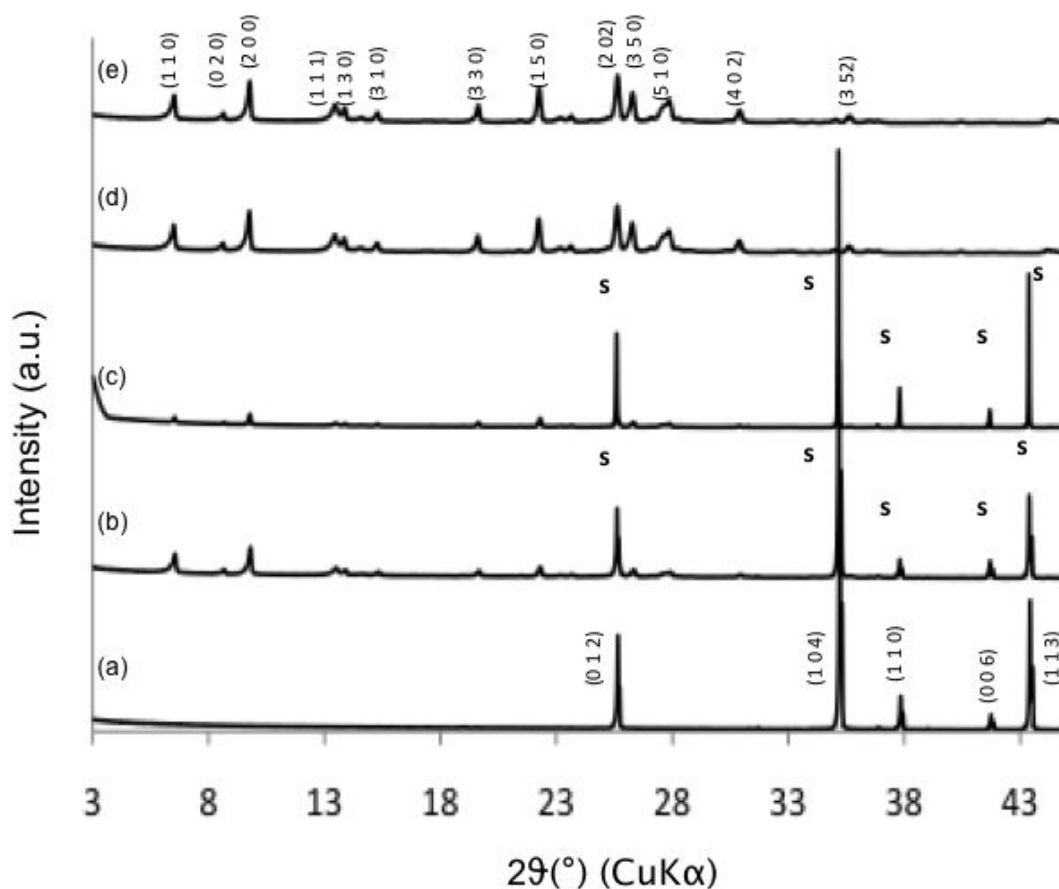
developed by Hincapie et al.<sup>(24)</sup> The gel has an ideal elemental composition corresponding to  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\text{nH}_2\text{O}$ . The impregnation of Na-mordenite was carried out by deep coating in an autoclave at 155°C for 41 hours using a specific Teflon® support to maintain the platelets orientation. Na-mordenite powder was obtained by co-precipitation during the synthesis. Flat Na-mordenite membranes and Na-mordenite powder were treated with a 6.6 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution for 2 h at 25 °C.

## **2.2. Characterizations**

The obtained Na-mordenite layer formed on alumina platelets was analyzed by X-ray diffraction (XRD) using a PAN analytical, X'Pert Pro diffractometer operating with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15418$  nm). The Si/Al molar ratio was measured by X-ray wavelength fluorescence (XRF) using a MagiX Philips (2.4 kW) apparatus. The morphology of the Na-mordenite crystals, as well as the homogeneity and the thickness of the Na-mordenite layer were performed using a scanning electron microscope (SEM, Philips XL 30 FEG) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). Textural properties of Na-mordenite powders and platelets were achieved by nitrogen adsorption-desorption isotherms using a Micromeritics ASAP 2420 apparatus. In order to obtain the Na-mordenite surface charge, Zeta potential measurements were carried out at room temperature with a Malvern Nanosizer instrument (Nano ZS).<sup>(25)</sup> Streaming induced potential measurements were performed with a particle charge detector (PCD 02)  $\mu\text{Mutek}$  device. The net surface charge of the Na-mordenite surface is given in  $\mu\text{eq g}^{-1}$ . Contact angle measurements were performed with an OCA 15EC Dataphysics instrument using three different solvents (water, glycerol and ethylene-glycol). The OWRK (Owens, Wendt, Rabel and Kaelble) method was used to determine the disperse and polar surface energies.<sup>(26)</sup>

## **3. RESULTS AND DISCUSSION**

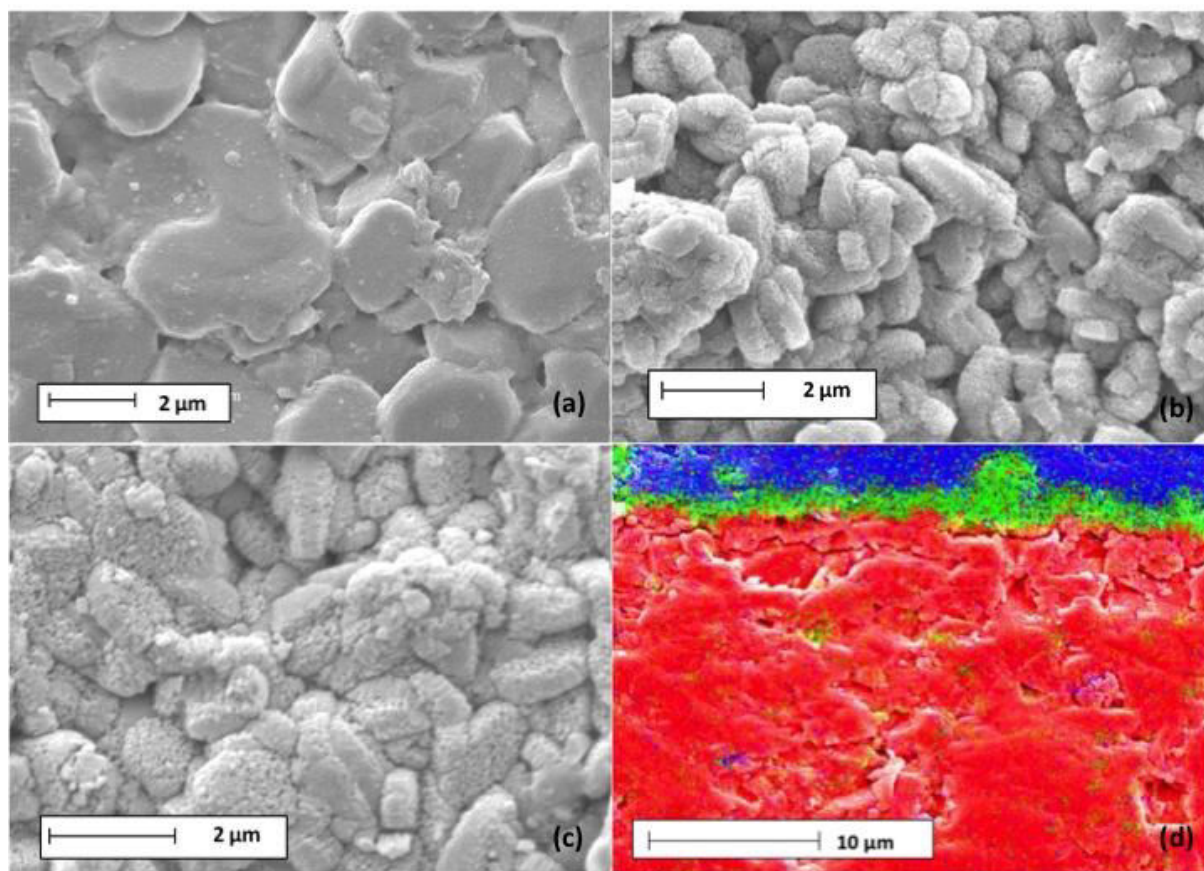
### **3.1. Structural, morphological and textural properties of the treated and untreated Na-mordenite samples**



**Fig. 1.** XRD patterns of the  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets (a), the non treated (b) and treated (c) flat Na-mordenite membranes (s symbol corresponds to the peak attributed to the  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  support), the non-treated (d) and treated (e) Na-mordenite powders.

Samples crystallinity and purity were checked by X-ray diffraction. According to the XRD pattern reported in Figure 1, pure crystalline MOR-type zeolites are obtained for both Na-mordenite powders and with Na-mordenite membranes. Additional reflection intensities corresponding to the  $\alpha$ -alumina substrate are observed on the zeolite membranes XRD patterns. SEM images (Figure 2(a) (b) and (c)) indicate that agglomerates of Na-mordenite crystals recover the  $\alpha$ -alumina platelet surface even after a treatment with an alkaline solution (Figure 3 (c)). The crystal shape is typical of mordenite,<sup>(15,27)</sup> with crystal size ranging from 0.5 to 2.0  $\mu\text{m}$ . Such result is in agreement with those obtained by Zhu et al.<sup>(28)</sup> SEM cross-section image of the membrane (Figure 2(d)) indicates that the Na-mordenite layer thickness varies from 2 to 5  $\mu\text{m}$  (green color). XRF measurements show that the Si/Al molar ratio decreases slightly after the mild alkaline treatment from 5.9 to 5.8 (pH=10.8 at 25  $^\circ\text{C}$  for 2 h).

This result proves that some Si atoms were extracted from the surface of the Na-mordenite crystals (local extraction) during the alkaline treatment.<sup>(17)</sup>

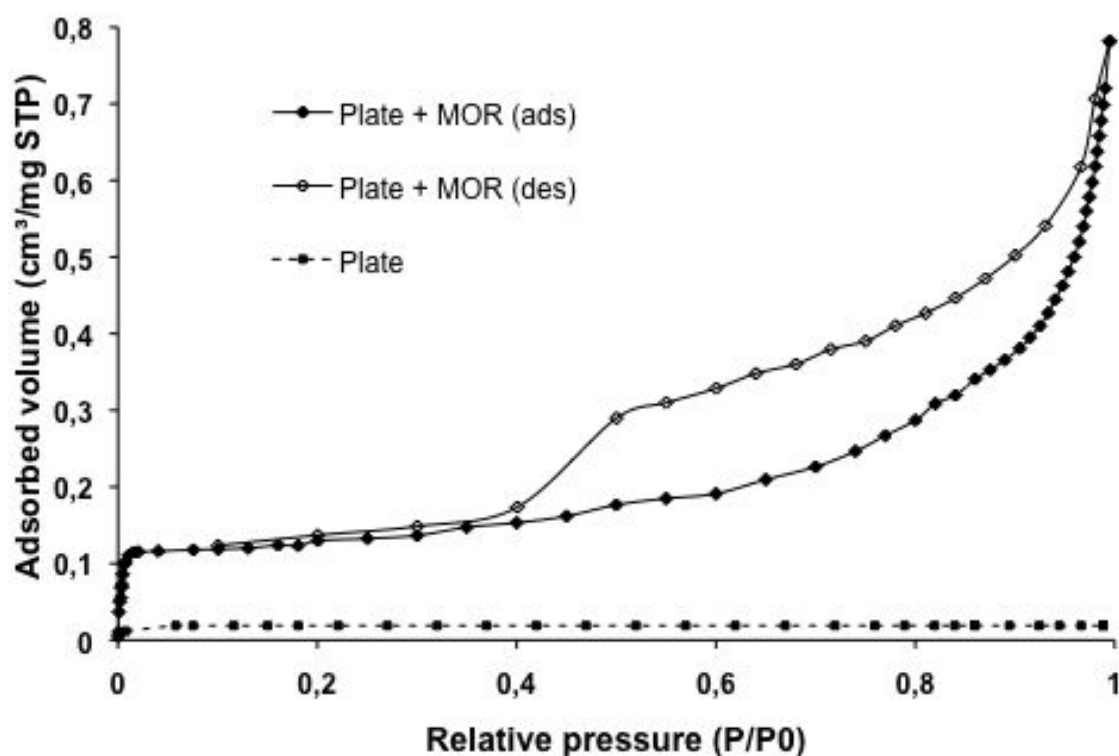


**Fig. 2.** SEM images of (a) the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> platelet surface, (b) the non treated Na-mordenite membrane, (c) the treated Na-mordenite membrane and (d) the non treated Na-mordenite membrane cross-section (SEM-EDX : red –  $\alpha$ -alumina support, green – Na-mordenite, blue - polymer).

Nitrogen adsorption measurements were performed on the  $\alpha$ -alumina platelets coated or not with Na-mordenite as well as on the Na-mordenite powder obtained by co-precipitation during the hydrothermal step (not presented). In both cases, two  $\alpha$ -alumina plates (coated or not) were introduced into suitable tubes for the substrate dimensions.

The adsorption/desorption isotherms of nitrogen are shown in Figure 3. It is seen that nitrogen is not adsorbed on the  $\alpha$ -alumina substrate, which indicates the absence of microporosity or mesoporosity. According to the IUPAC classification,<sup>(29)</sup> isotherms obtained with the Na-mordenite coated plate are characteristic of microporous/mesoporous materials (types I and IV). Microporosity comes essentially from the intra-crystalline channels, while mesoporosity is due to the agglomeration of Na-mordenite crystals and therefore to the presence of inter-

crystalline void spaces. This result is in agreement with the SEM observations and the previous results obtained on Na-mordenite tubular membranes.<sup>(14)</sup> As expected, the volume of adsorbed nitrogen on the Na-mordenite powder was 106 cm<sup>3</sup>/g STP (which corresponds to a microporous volume of 0.17 cm<sup>3</sup>/g). This result confirms the absence of amorphous phase as expected with the XRD results. The adsorption-desorption isotherms obtained from the treated Na-mordenite plate (not shown here) give the same result as the non-treated samples. Hence, no significant textural modification is detected after the mild alkaline treatment. This result confirms that there is only a local modification of the Na-mordenite crystal, especially at the crystal surface.

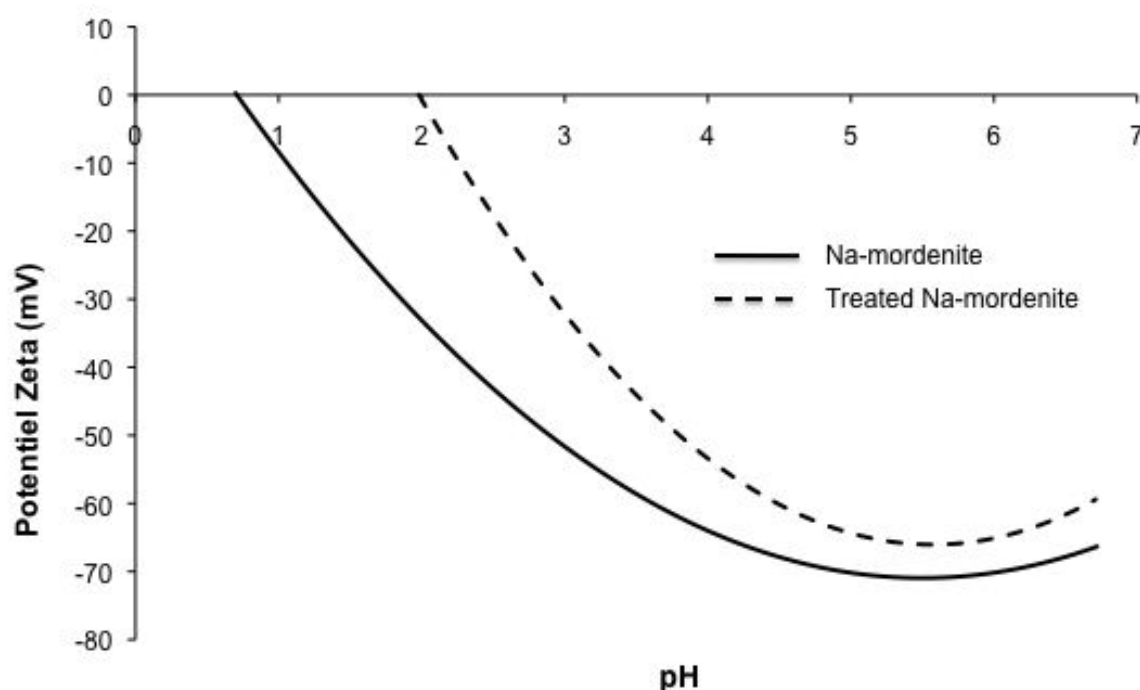


**Fig. 3.** Nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196 °C of the  $\alpha$ -alumina plates coated with Na-mordenite (full lines) or not (dotted line).

### 3.2. Physicochemical properties of the treated and untreated flat Na-mordenite membranes

Zetametry measurements were carried out in order to observe the influence of the alkaline treatment on the surface charge and the isoelectric point (IEP) of Na-mordenite layer (Figure 4). The decrease of the Si/Al molar ratio leads to a gap of the IEP toward higher pH value

(from 0.7 to 2), indicating an increase of the Na-mordenite surface basicity. At the same time, the absolute value of the zeta potential decreases after the alkaline treatment, as expected for a lower Si/Al molar ratio.<sup>(9)</sup> Results obtained from the streaming induced potential measurements show that no significant modification of the surface charge at pH close to neutrality (-62.5 compared to -64.3  $\mu\text{eq g}^{-1}$  after the treatment) is observed after the alkaline treatment. This result indicates that the modification of Na-mordenite membrane selectivity after an alkaline treatment is not attributed to the net surface charge modification of the Na-mordenite crystals.



**Fig. 4.** Evolution of the zeta potential (mV) as a function of the pH of the non-treated Na-mordenite sample (full line) and the treated Na-mordenite sample (dotted line).

The contact angles obtained on the membrane surfaces with a water droplet (Table 1) show that the surface of the Na-mordenite is more hydrophilic after the alkaline treatment. This result is attributed to the decrease of Si content at the surface of the zeolite, as previously shown by Li et al.<sup>(30)</sup> The use of three different solvents allows the determination of the Na-mordenite energy density using the OWRK methodology. The polar component increases significantly after the alkaline treatment (from 69.4 to 74.9 mN/m) while the dispersive component remains constant. Such behavior is attributed to the formation of pseudo Lewis extra-framework sites at the Na-mordenite surface as shown previously.<sup>(14)</sup> Hence, this result





contribution ( $\Delta W_i$ ) integrates: confinement inside the pore, nature of the filtration material, distortion of the electric field, solvent properties, ion-ion interactions... The mass transfer model, and especially the dielectric contribution, was first modified in order to take into account the low energy repulsions induced by the Van der Waals forces, and more particularly by the Keesom forces, which were strongly modified after an alkaline treatment of the Na-mordenite surface. The results presented in this work promote the improvement of the mass transport model developed by Dutournie et al.<sup>(16,31)</sup> The interaction between the solvent and the surface of the membrane corresponds to another description of the dielectric effect, which could be integrated in equation (2) by introducing the contribution of the surface tension via the equation of Young Dupré Eq.(3):

$$\Delta G_w = -A_{ws}(1 + \cos\theta)\sigma_w \quad \text{Eq.(3)}$$

After the alkalin treatment, there is a modification of the surface interaction energy due to the evolution of the surface tension, that can be integrated in equation (2) by taking into account the variation of the surface interaction energy Eq.(4):

$$\Delta W_{polar} = \frac{(\Delta G_{wtreated} - \Delta G_w)}{k_B T} \quad \text{Eq.(4)}$$

with  $\Delta G_{wtreated} = -A_{ws}(1 + \cos\theta_{treated})\sigma_{wtreated}$

Then, equation (2) becomes:

$$\frac{c_i}{C_i} = \frac{\gamma_{i,s}}{\gamma_{i,p}} \phi_i \exp\left[-(\Delta W_i + \Delta W_{polar})\right] \exp\left[\frac{-z_i F}{RT} \Delta \psi_D\right] \quad \text{Eq.(5)}$$

The resolution of equation (5) needs the calculation of the surface interaction energy via the Young Dupré equation (Eq.(3)). As an example, if we consider the results obtained by Dutournie and al. [16] with a Na-mordenite membrane before and after the surface treatment with a carbonate solution, the resolution of Eq.(5) for the filtration of a NaCl solution (3.4 mM) leads to the following results:

- before the alkalin treatment: no rejection of NaCl leads to the best fitted results of the modeling (Eq.(1) and Eq.(5) in both side of the membrane) to a value of  $\exp(-\Delta W_i) = 1$  and a surface charge estimated between -2.3 and 0 eq m<sup>-3</sup>
- after the alkalin treatment, calculations performed with Eq.(3) and Eq.(4) give:  $\exp(-\Delta W_{polar}) = 0.88$



- after the alkaline treatment, the maximal NaCl rejection rate is close to 10% : the best fitted parameters of the modeling (Eq.(1) and Eq.(5) in both side of the membrane) lead to values ranging from 0.86 to 0.89 for  $\exp\left[-\left(\Delta W_i + \Delta W_{polar}\right)\right]$  and to values from -3 to 0 eq m<sup>-3</sup> for the electrical charge ( $X_d$ )

By this way, we show that the introduction of the surface interaction energy in the partitioning equilibrium equation (equality of chemical potentials at the interface: Eq.(5)) is able to describe the rejection rate of ionic solutes in ceramic membranes after the modification of the membrane surface properties.

#### 4. CONCLUSIONS

The contribution of surface polar energy to the modification of a Na-mordenite membrane selectivity is evidenced through the combination of synthesis methodology and characterizations. Na-mordenite was synthesized on flat  $\alpha$ -alumina plates in order to reproduce tubular Na-mordenite membranes used in previous studies. SEM, XRD and nitrogen adsorption characterizations confirm that a continuous Na-mordenite film is obtained. This layer corresponds to the agglomeration of pure Na-mordenite crystals. The effect of an alkaline treatment performed on a flat Na-mordenite membrane was evaluated using Zetametry and contact angle measurements. These analyses show that the extraction of Si atoms leads to a decrease of the Zeta potential and to an increase of the Na-mordenite surface hydrophilicity. The polar energy density obtained from the OWRK method confirms the increase of the surface polarity of the Na-mordenite membrane. In addition, the change of polar energy density confirms the influence of the surface polarity on the modification of the Na-mordenite membrane selectivity. The value corresponding to the polar energy density variation is a useful data required for the improvement of the pore transport model, as a new dielectric contribution in the pore.

#### GLOSSARY

$c_i$	Concentration of ion i at the pore inlet (mol m <sup>-3</sup> )
$C_i$	Concentration of ion i in the feed solution (mol m <sup>-3</sup> )
$D_{i,\infty}$	Molecular diffusion coefficient of ion i at infinite dilution (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )

$F$	Faraday constant (96487 C mol <sup>-1</sup> )
$j_i$	Ionic flux of ion i (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
$K_{i,c}$	Ionic hindrance factor for convection (dimensionless)
$K_{i,d}$	Ionic hindrance factor for diffusion (dimensionless)
$R$	Universal gas constant (8.314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$T$	Temperature (K)
$V$	Solvent velocity in the pore (m s <sup>-1</sup> )
$x$	Axial position within the pore (m)
$X_d$	Membrane effective charge density (eq m <sup>-3</sup> )
$z_i$	Valence of ion i (dimensionless)
$f$	Helmholtz free energy of the zeolite surface (J)
$\Delta G_w$	Energy of interaction between the membrane surface and a molecule of water (J)
$A_{ws}$	Contact surface area between a molecule of water and the membrane surface (m <sup>2</sup> )
<ul style="list-style-type: none"><li>• Greek letters</li></ul>	
$\gamma_{i,p}$	Activity coefficient of ion i in the pore (dimensionless)
$\gamma_{i,s}$	Activity coefficient of ion i in the feed solution at the interface (dimensionless)
$\Delta W_i$	Dielectric exclusion energy (J)
$\Delta \psi_D$	Donnan potential (V)
$\phi_i$	Steric partition coefficient (dimensionless)
$\psi$	Electrical potential within the pore (V)
$\sigma_w$	Surface tension obtained with a water droplet (N m <sup>-1</sup> )
$\theta$	Contact angle (°)

## References and notes

1. S. Khan, A.K. Ghosh, V. Ramachandhran and M.S. Hanra; Synthesis and characterization of low molecular weight cut off ultrafiltration membrane from cellulose propionate polymer; *Desalination* 128, 57 (2000).
2. B. Chakrabarty, A.K. Ghoshal, and M.K. Purkait; Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane; *J. Memb. Sci.* 325, 427 (2008).
3. I.C. Kim, A.G. Yun, and K.H. Lee; Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process; *J. Memb. Sci.* 199, 75 (2002).
4. P. Roy, T. Dey, K. Lee, D. Kim, B. Fabry, and P. Schmuki; Size selective separation of macromolecules by nanochannel titania membrane with self cleaning (declogging) ability; *J. Am. Chem. Soc.* 123, 7893 (2010).
5. J. Etienne, A. Larbot, A. Julbe, C. Guisard, and L. Cot; A microporous zirconia membrane prepared by sol-gel process from zirconyl oxalate; *J. Memb. Sci.* 86, 95 (1994).
6. E. Chevereau, L. Limousy, and P. Dutournié; Use of mordenite surface acidity properties for the selective separation of halide salts: modification of dielectric effects; *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 4003 (2011).
7. E. Hoek and A. Jawor; Nanofiltration separations; Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, CRC Press (2002).
8. M.T.M. Pendergast, and E.M.V. Hoek; A review of water treatment membrane nanotechnology; *Energy Env. Sci.* 4, 1946 (2011).
9. M. Duke, J. O'Brien-Abraham, N. Milne, B. Zhu, J. Lin and J. Diniz da Costa; Seawater desalination performance of MFI type membranes made by secondary growth; *Sep. Purif. Technol.* 68, 343 (2009).
10. M. Guisnet, V. Fouche, M. Belloum, J.P. Bournonville, and C. Travers; Isomerization of n-hexane on platinum dealuminated mordenite catalysts I. Influence of the silicon to aluminium ratio of the zeolite; *Appl. Catal.* 71, 283 (1991).
11. S. Van Donk, J.H. Bitter and K.P. De Jonk; Deactivation of solid acid catalyst for butene skeletal isomerisation: on the beneficial and harmful effects of carbonaceous deposits; *Appl. Catal. A.* 212, 97 (2001).
12. Y. Wang, Y. Kmiya and T. Okuhara; Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite; *Water Res.* 41, 269 (2007).
13. Z. Chen, Y. Li, D. Lin, Y. Song, X. Ren, J. Lu, J. Yang and J. Wang; Microstructural

optimization of mordenite membrane for pervaporation dehydration of acid acetic; *J. Memb. Sci.* 411-412, 182 (2012).

14. L. Limousy, P. Dutournié and E. Chevereau-Landais; Description of the preferential transport of monovalent salts through Na-mordenite membrane: physico-chemical aspects; *Microporous Mesoporous Mater.* 167, 133 (2013).

15. A.N.C. Van Laak, R.W. Gosselink, S.L. Sagala, J.D. Meeldijk, P.E. De Jongh and K.P. De Jong; Mesoporous mordenite obtained by sequential acid and alkaline treatments – Catalysts for cumene production with enhanced accessibility; *Appl. Catal. A.* 382, 65 (2010).

16. P. Dutournié, L. Limousy, N. Zouaoui, H. Mahzoul and E. Chevereau; Facilitated transport of monovalent salt mixture through ultrafiltration Na-mordenite membrane: Numerical investigations of electric and dielectric contributions; *Desalination* 280, 397 (2011).

17. A. Navajas, R. Mallada, C. Tellez, J. Coronas, M. Menedez and J. Santamaria; The use of post-synthetic treatments to improve the pervaporation performance of mordenite membranes; *J. Memb. Sci.* 270, 32 (2006).

18. V. Eroshenko, R. Regis, M. Soulard and J. Patarin; Energetics : a new field of applications for hydrophobic zeolites; *J. Am. Chem. Soc.* 123, 8129 (2001).

19. I. Khay, T.J. Daou, H. Nouali, A. Ryzhikov, S. Rigolet and J. Patarin; High pressure intrusion-extrusion of LiCl aqueous solutions in silicalite-1 zeolite: influence on Energetic performances; *J. Phys. Chem. C* 118, 3935 (2014).

20. Z.E. Hughes, L.A. Carrington, P. Raiteri and J.D. Gale; A computational investigation into the suitability of purely siliceous zeolites as reverse osmosis membranes; *Langmuir* 115, 4063 (2011).

21. J. Caro, S. Hocevar, J. Kärger and L. Riekert; Intracrystalline self diffusion of H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> in ZSM-5 zeolites; *J. Colloids Surf.* 6, 213 (1986).

22. A. Escoda, Y. Lanteri, P. Fievet, S. Déon and A. Szymczyk; Determining the dielectric constant inside pores of nanofiltration membranes from membrane potential measurements; *Langmuir* 26, 14628 (2010).

23. N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin and D. Faye; Key steps influencing the formation of ZSM-5 films on aluminum substrates; *Microporous Mesoporous Mater.* 152, 1 (2012).

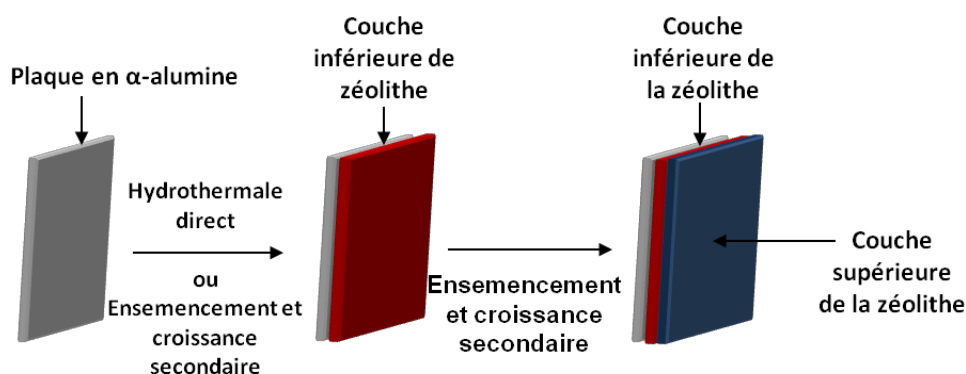
24. B.O. Hincapie, L.J. Garces, Q. Zang, A. Sacco and S.L. Suib; Synthesis of mordenite nanocrystals; *Microporous Mesoporous Mater.* 67, 19 (2004).

25. L. Limousy, H. Mahzoul, L. Hamon and B. Siffert; Determination by zetameztry and streaming induced potential measurements of the amounts of catalyst precursors necessary to saturate a support; *Colloids Surf. A.* 181, 91 (2001).
26. Y.X. Zhuang and O. Hansen; Correlation of effective dispersive and polar surface energies in heterogeneous self-assembled monolayer coatings; *Langmuir* 25, 5437 (2009).
27. R. Zhou, Z. Hu, N. Hu, L. Duan, X. Chen and H. Kita; Preparation and microstructural analysis of high-performance mordenite membranes in fluoride media; *Microporous Mesoporous Mater.* 156, 166 (2012).
28. M. Zhu, S. Xia, X. Hua, Z. Feng, N. Hu, F. Zhang, I. Kumakiri, Z.H. Lu, X. Chen and H. Kita; Rapid preparation of acid-stable and High dehydration performance mordenite membranes; *Ind. Eng. Chem. Res.* DOI: 10.1021/ie501248y (2014).
29. K.S.W. Sing, D. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska; Reporting physisorption data for gas/solid systems; *Pure Appl. Chem.* 57, 603 (1985).
30. L. Li, N. Liu, B. McPherson and R. Lee; Enhanced water permeation of reverse osmosis through MFI-zeolite membranes with high aluminium contents; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 1584 (2007).
31. P. Dutournié, L. Limousy, W. Blel, S. Deon, and P. Fievet; Understanding of ion transport in a Na-mordenite membrane: use of numerical modelling to estimate surface-solute interactions in the pore; *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 8221 (2014).

### 3. Conclusion

Un protocole général de synthèse en trois étapes a permis l'élaboration de films zéolithiques bicouche sur les plaques d' $\alpha$ -alumine. La première couche de zéolithe est directement formée sur les substrats dans le cas de la zéolithe ZSM-5 grâce à un traitement hydrothermal alors que la formation d'une première couche de zéolithe de type **FAU** nécessite une inversion de la charge de surface des plaques en alumine à l'aide d'un polymère cationique, ces matériaux sont ensuiteensemencés par des nanocristaux de faujasite chargés négativement. La première couche de zéolithe de type structural **FAU**, est enfin synthétisée par croissance secondaire des germes déposés. Toutes les secondes couches de zéolithes de types structuraux **MFI** et **FAU** sont formées par la même méthode d'ensemencement et croissance secondaire décrite pour le dépôt de la première couche de faujasite (Figure 3-1).

Une caractérisation complète des matériaux obtenus est proposée en utilisant diverses techniques, telles que la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la manométrie d'adsorption de diazote. Des films bien cristallisés composés de phases pures sont identifiés. Une information primordiale apportée par la manométrie d'adsorption d'azote est que la porosité des films bicouche est entièrement accessible. Ces films zéolithiques bicouche possèdent une épaisseur totale variant entre 11 et 18  $\mu\text{m}$ .



**Figure 3-1 :** Protocole de synthèse d'un film zéolithique bicouche sur une plaque en alumine.

D'autre part, Le dépôt de la couche de zéolithe de type structural **MOR** sur les plaques en alumine a été réalisé quand à lui par la méthode « Deep coating », suivie d'une étape de croissance cristalline par voie hydrothermale. Cette couche correspond à l'agglomération des cristaux de pur Na-mordénite, contrairement aux films zéolithiques continues observés avant.

L'effet d'un traitement alcalin sur les propriétés de surface de cette couche de zéolithe Na-mordénite a été évalué à l'aide de la zétamétrie et des mesures d'angle de contact. Ces analyses montrent que l'extraction d'atomes de Silicium en milieu basique conduit à une diminution du potentiel Zeta et à une augmentation du caractère hydrophile de la surface de la couche de zéolithe Na-mordénite. Ces résultats contribuent fortement à la compréhension du transfert de la masse des membranes tubulaires zéolithiques poreuses ultrafiltration (UF) / nanofiltration (NF).

## **Chapitre IV**

---

### **Caractérisation de membranes zéolithiques bicouche sur des supports tubulaires macroporeux en $\alpha$ -alumine**



## Sommaire

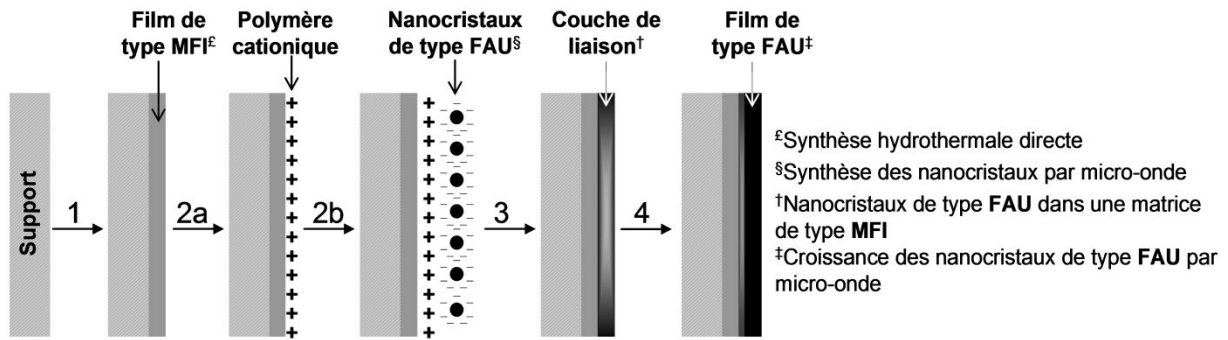
<b>1. Caractérisation de membranes zéolithiques bicouche MFI/MFI sur un support tubulaire macroporeux en <math>\alpha</math>-alumine.....</b>	<b>151</b>
1.1. Caractérisations structurales et texturales de la couche inférieure de MFI .....	152
1.1.1. Diffraction de rayons X.....	152
1.1.2. Détermination du rapport molaire Si/Al des membranes bicouche MFI/MFI.	153
1.1.3. Porosimétrie de mercure.....	155
1.1.4. Microscopie électronique à balayage .....	156
1.1.5. Manométrie d'adsorption - désorption de diazote.....	157
1.2. Caractérisations structurales et texturales de la couche supérieure de MFI .....	158
1.2.1. Diffraction de rayons X.....	158
1.2.2. Microscopie électronique à balayage .....	159
1.2.3. Manométrie d'adsorption - désorption de diazote.....	160
<b>2. Caractérisation de membranes zéolithiques bicouche FAU/MFI sur un support tubulaire macroporeux en <math>\alpha</math>-alumine.....</b>	<b>163</b>
2.1. Caractérisations structurales et texturales de films zéolithiques bicouche FAU/MFI	164
2.1.1. Diffraction de rayons X.....	164
2.1.2. Microscopie électronique à balayage .....	166
2.1.3. Manométrie d'adsorption - désorption de diazote.....	168
2.1.4. Spectroscopie de fluorescence X.....	170
<b>3. Conclusion.....</b>	<b>171</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>172</b>

Comme évoqué au cours des chapitres précédents, l'élaboration de membranes zéolithiques bicouche sur des supports macroporeux en  $\alpha$ -alumine est apparue comme une stratégie intéressante pour le domaine d'application qu'est la filtration membranaire. La synthèse de tels matériaux est réalisée en trois étapes : la première consiste, à revêtir des substrats tubulaires en  $\alpha$ -alumine par une zéolithe de type structural **MFI** ou **FAU** (couche inférieure), la seconde correspond à l'inversion de charge et l'ensemencement de la couche inférieure de zéolithe et la troisième à synthétiser par une croissance secondaire la couche supérieure de type structural **MFI**. La méthodologie globale de synthèse des membranes zéolithiques bicouche a été présentée dans le chapitre II.

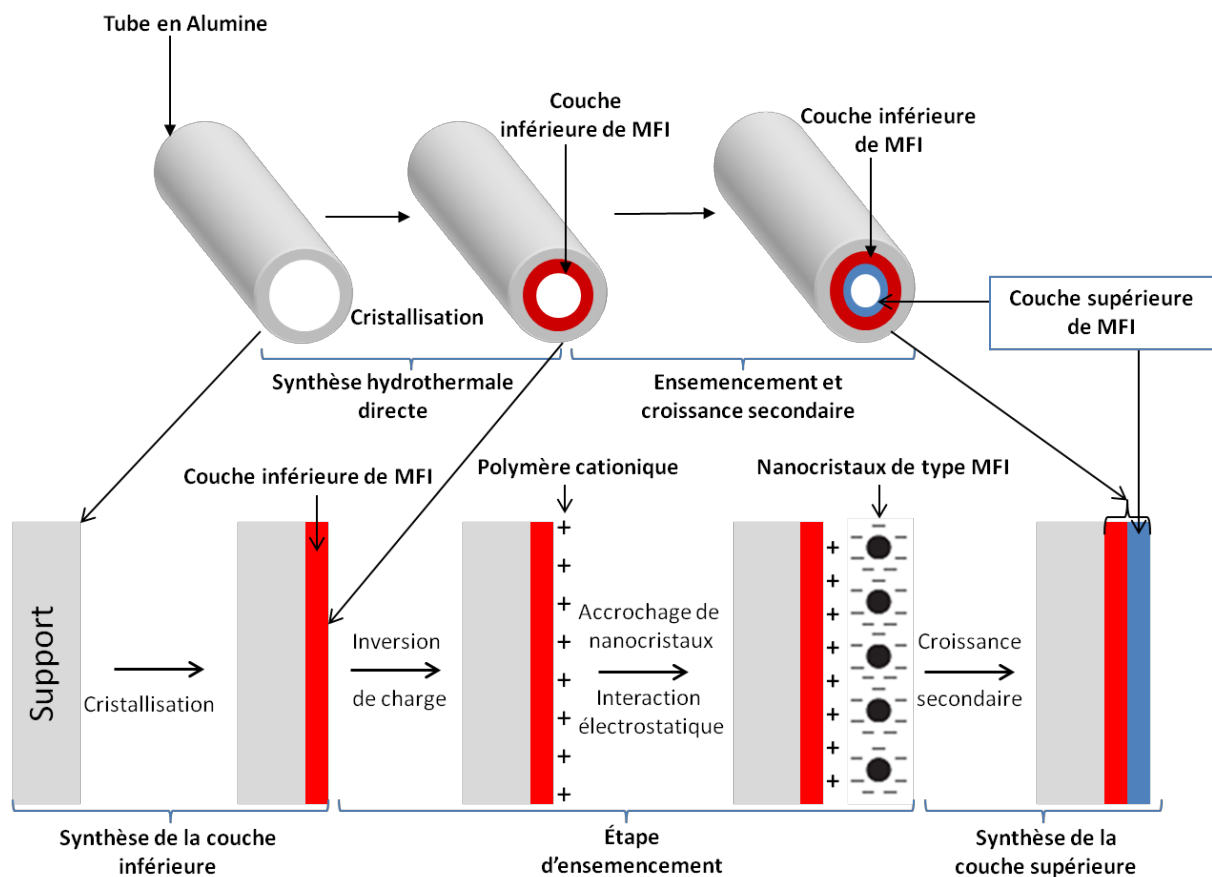
Ce chapitre est consacré à la présentation de la synthèse en trois étapes et aux caractérisations structurales et texturales de membranes bicouche zéolithiques de type structural **MFI/MFI** et **FAU/MFI** à l'intérieur de tube en  $\alpha$ -alumine en vue d'une application en filtration membranaire. La nécessité d'une étape d'ensemencement des substrats, l'accessibilité de la porosité des deux couches zéolithiques et la bonne adhésion des bicouche zéolithiques aux substrats ont ainsi pu être vérifiées. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'un article accepté dans le journal *Crystal Growth* <sup>[1]</sup> : « Synthèse et caractérisation de membranes zéolithiques bicouche **MFI/MFI** sur un support tubulaire en  $\alpha$ -alumine ».

## **1. Caractérisation de membranes zéolithiques bicouche **MFI/MFI** sur un support tubulaire macroporeux en $\alpha$ -alumine**

Les matériaux zéolithiques bicouche **MFI/MFI** développés ici se distinguent avantageusement des films zéolithiques décrits dans la littérature par un procédé d'élaboration général en trois étapes, dont une étape correspond à l'ensemencement des substrats. En effet, la synthèse des films zéolithiques bicouche **MFI** et **FAU** développés par Yan et collaborateurs <sup>[2]</sup> requiert une étape supplémentaire. Cette dernière aboutit à la formation d'une couche de liaison qui semble nécessaire à l'adhésion des deux couches de zéolithes de type structuraux **MFI** et **FAU** (Figure 4-1). Un protocole simplifié a été développé au cours de cette thèse qui traite de l'élaboration des membranes zéolithiques bicouche à l'intérieur de tubes en  $\alpha$ -alumine. Ce protocole est présenté dans le chapitre II (§.2.1.1. et §.2.1.2.). La synthèse se déroule en trois grandes étapes : le traitement hydrothermal direct <sup>[3]</sup>, l'ensemencement et la croissance secondaire <sup>[4,5,6]</sup>, comme l'illustre la Figure 4-2 (La synthèse a été faite sur des petits morceaux de tubes dans un premier temps puis sur les tubes entiers).



**Figure 4-1 :** Protocole de synthèse des films zéolithiques bicouche **MFI** et **FAU** d'après Yan et collaborateurs.<sup>[2]</sup>



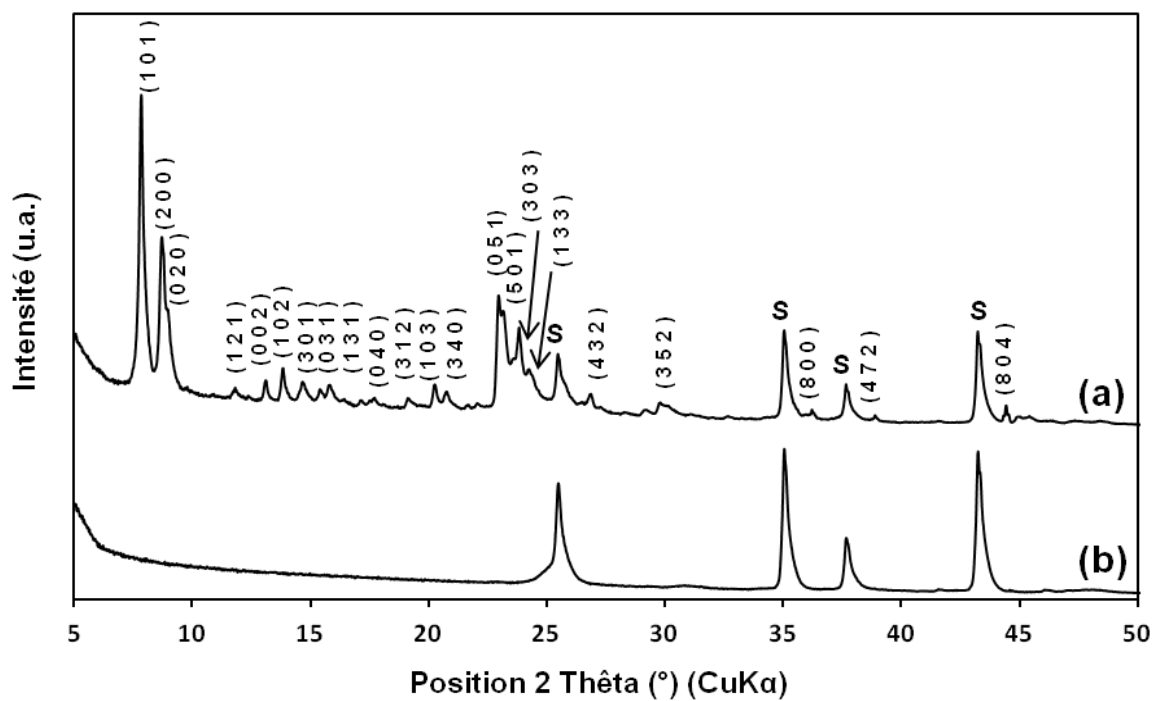
**Figure 4-2 :** Protocole de synthèse des membranes zéolithiques bicouche **MFI/MFI** à l'intérieur d'un tube en  $\alpha$ -alumine.<sup>[1,3-6]</sup>

## 1.1. Caractérisations structurales et texturales de la couche inférieure de MFI

### 1.1.1. Diffraction de rayons X

Le diffractogramme de rayons X (DRX) du matériau brut de synthèse (non calciné), confirme la formation d'un film zéolithique **MFI** bien cristallisé à l'intérieur du support tubulaire en  $\alpha$ -alumine. En effet, la majorité des pics de diffraction observés sur la Figure 4-3-

a sont indexables et caractéristiques de la zéolithe **MFI** [7]. La figure 4-3-b présente quand à elle, les pics de diffraction caractéristiques du support en  $\alpha$ -alumine vierge ( $2\theta = 25,5^\circ, 35,1^\circ, 37,7^\circ$  et  $43,3^\circ$ ). Ces derniers correspondent au type  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figure 4-3 :** Diffractogrammes de rayons X : (a) Couche inférieure de **MFI** sur le substrat en  $\alpha$ -alumine, (b) Substrat vierge en  $\alpha$ -alumine (Tube). S indique les pics caractéristiques du substrat.

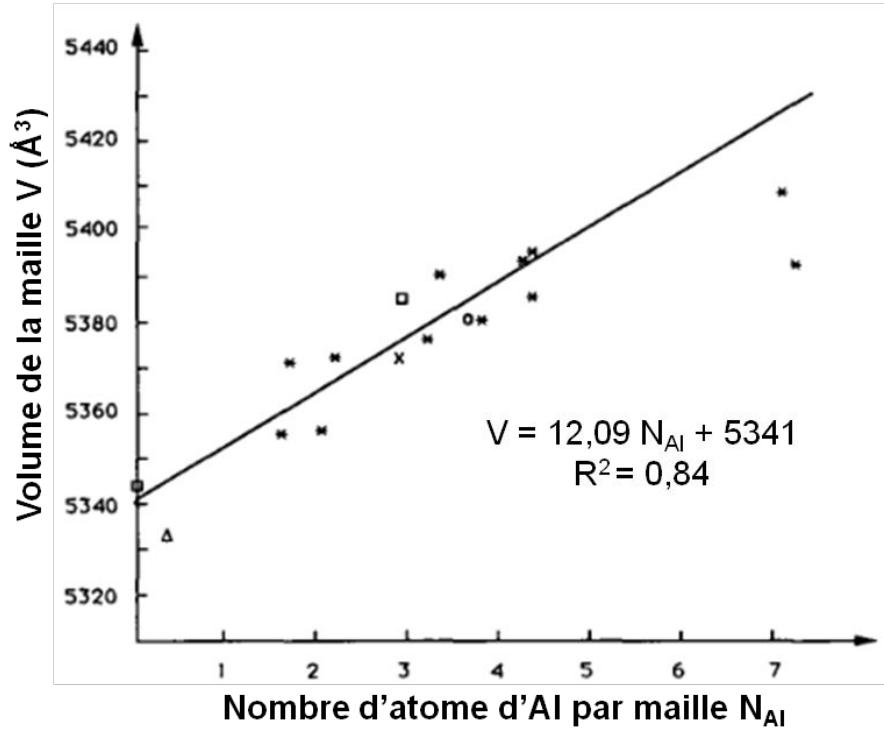
### 1.1.2. Détermination du rapport molaire Si/Al des membranes bicouche MFI/MFI

Avant toute chose, il est à noter que les diffractogrammes de rayons X des films zéolithiques bruts sont caractéristiques d'un système cristallin orthorhombique. Tandis que les diffractogrammes de rayons X des échantillons calcinés présentent un système monoclinique. Ce qui donne une première indication que le rapport molaire Si/Al des films de zéolithes **MFI** présentent un rapport Si/Al  $> 70$  [8].

#### - Affinement des paramètres de maille

La longueur des liaisons Si-O (1,62 Å) et Al-O (1,74 Å) étant différente, l'introduction d'atomes d'aluminium dans une charpente zéolithique se traduit par un changement de paramètres de maille. En ce qui concerne la zéolithe de type **MFI**, Guth *et al.* [9] ont étudié la relation existant entre le nombre d'atomes d'aluminium par maille élémentaire et le volume de celle-ci. L'étude s'est penchée sur la synthèse de zéolithe **MFI** en milieu fluoré et l'évolution du paramètre de maille des zéolithes calcinées et non calcinées. Bien que la

variation soit plus faible dans le cas de zéolithes non-calcinées (le structurant organique étant occlus au sein de la porosité), une relation linéaire entre le volume de la maille et les atomes d'aluminium qui la constitue a été rapportée par les auteurs (Figure 4-4). Les caractéristiques d'une maille de type **MFI** synthétisée en milieu fluoré et alcalin étant très proches, cette relation a été appliquée à nos films zéolithiques.



**Figure 4-4** : Régression linéaire indiquant la relation entre le volume de la maille non calcinée de type MFI et le nombre d'atome d'aluminium qu'elle contient, d'après Guth et al.<sup>[9]</sup>.

Le volume de la maille de la zéolithe **MFI** déposée sur les substrats en  $\alpha$ -alumine a été déterminé par affinement des paramètres de maille à partir des diffractogrammes des produits non-calcinés. L'affinement a été réalisé à l'aide du logiciel Win X Pow utilisant l'algorithme de Werner<sup>[10,11]</sup>. En ce qui concerne la monocouche **MFI**, le rapport molaire Si/Al avoisine une valeur moyenne de 185, comme le montre le Tableau 4-1.

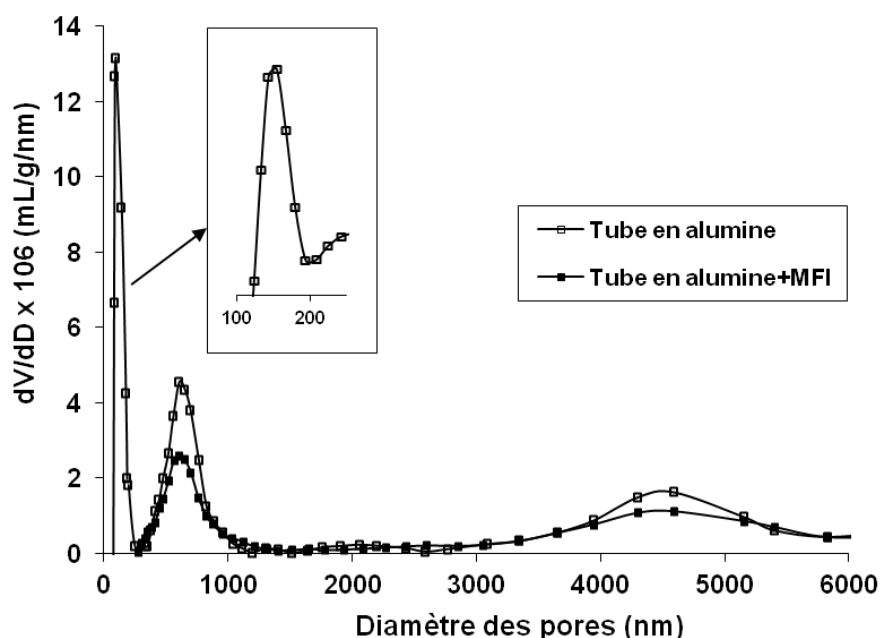
**Tableau 4-1** : Résultat de l'affinement des paramètres de maille de film de zéolithe monocouche **MFI** sur le tube en  $\alpha$ -alumine.

Substrat	Monocouche MFI
Volume de la maille ( $\text{\AA}^3$ )	5347
Rapport molaire Si/Al <sup>(a)</sup>	185

(a) L'écart type sur la valeur du rapport molaire Si/Al est calculé à partir de l'écart type sur le volume de la maille obtenu lors de l'affinement des paramètres.

### 1.1.3. Porosimétrie de mercure

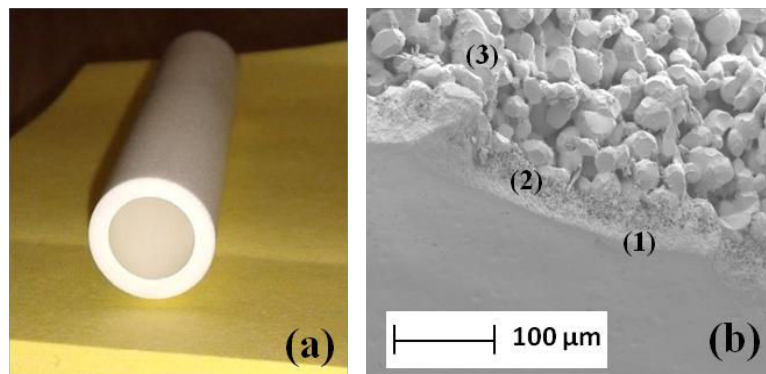
La porosimétrie de mercure est utilisée pour déterminer le rayon moyen des macropores et la distribution de la taille des macropores des divers matériaux poreux [12,13,14]. Dans notre cas, la technique analytique a été utilisée pour déterminer l'effet que peut engendrer la formation d'un film zéolithique sur la distribution en taille de macropores de support en  $\alpha$ -alumine. Un échantillon de tube de  $\alpha$ -alumine vierge et un échantillon de tube de  $\alpha$ -alumine dont la surface interne est totalement recouverte d'un film zéolithique de type **MFI** ont été analysés. La figure 4-5 présente les résultats d'intrusion de mercure obtenus sur les deux échantillons cités ci-dessus :



**Figure 4-5 :** Distribution de la taille des pores du tube de  $\alpha$ -alumine recouvert ou non d'un film zéolithique de type **MFI** obtenu par porosimétrie au mercure. ( $dV / dD$  : dérivée première du volume d'intrusion en fonction du diamètre des pores).

Le tube de  $\alpha$ -alumine vierge présenté dans la figure 4-6-a révèle trois porosités différentes. Le diamètre moyen de la première porosité est de 150 nm et est reliée à la couche interne d' $\alpha$ - $Al_2O_3$  du tube (Figure 4-6-b-1.), la seconde porosité de diamètre moyen égal à 650 nm est quant à elle associée à la couche intermédiaire d' $\alpha$ - $Al_2O_3$  (Figure 4-6-b-2) et la dernière porosité d'environ 4500 nm correspond à la couche externe (Figure 4-6-b-3). Pour le tube de  $\alpha$ -alumine recouvert de zéolithe de type **MFI**, seules deux porosités restent encore visibles par intrusion de mercure (Figure 4-5). Le pic correspondant au diamètre de pores de la couche poreuse interne n'est plus observable, nous en concluons que le film de zéolithe a

été déposé avec succès sur la couche interne du tube. Cette porosité a été comblée par les cristaux de zéolithes de type **MFI**.



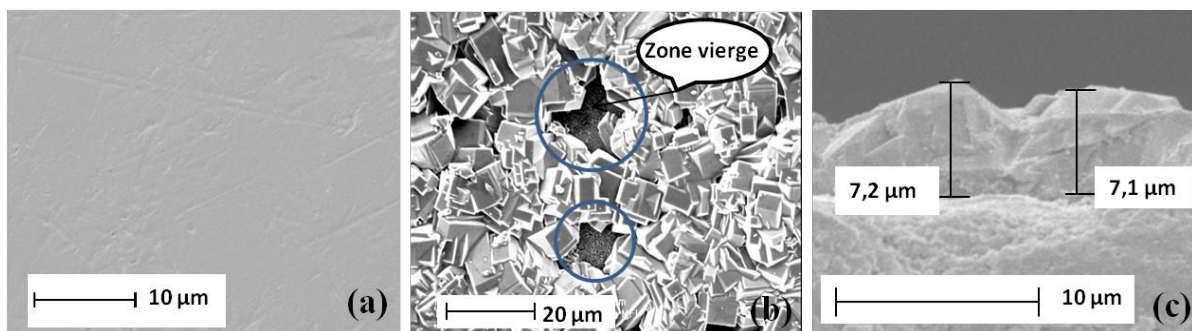
**Figure 4-6 :** Photo d'un tube d'  $\alpha$ -alumine (a). Cliché MEB présentant les trois couches constituant le tube d'alumine (b). La couche interne (1), la couche intermédiaire (2) et la couche externe (3).

La taille des cristaux de  $\alpha$ -alumine constituant les trois couches du tube décroît de la couche externe à la couche interne du tube de  $\alpha$ -alumine, ce qui conduit à une diminution de la taille moyenne des macropores de chacune des couches, ce qui corrobore avec les résultats d'intrusion de mercure.

#### **1.1.4. Microscopie électronique à balayage**

La couche interne du tube de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dont la taille de macropores est la plus petite (Figure 4-7-a), a ensuite été utilisée comme support pour le dépôt de couche de zéolithe **MFI**. D'après les clichés MEB réalisés sur la surface interne du tube en  $\alpha$ -alumine avant (Figure 4-7-a) et après le dépôt de la couche zéolithique (Figure 4-7-b), il apparaît clairement que le dépôt est réussi et que le film de zéolithes qui couvre la paroi interne du tube est quasi-continu et dense. Ce film est formé par l'intercroissance de cristaux de zéolithe **MFI** prismatique. 2 à 3 zones vierges ont été observé sur l'ensemble du tube zéolithisé (monocouche **MFI**) comme le montre la figure 4-7-b. Les cristaux ont une taille approximative de 5 à 7  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à l'épaisseur du film de  $\sim 7,1 \pm 0,5 \mu\text{m}$  (Figure 4-6-c). Les cristaux zéolithiques s'organisent donc en monocouche.



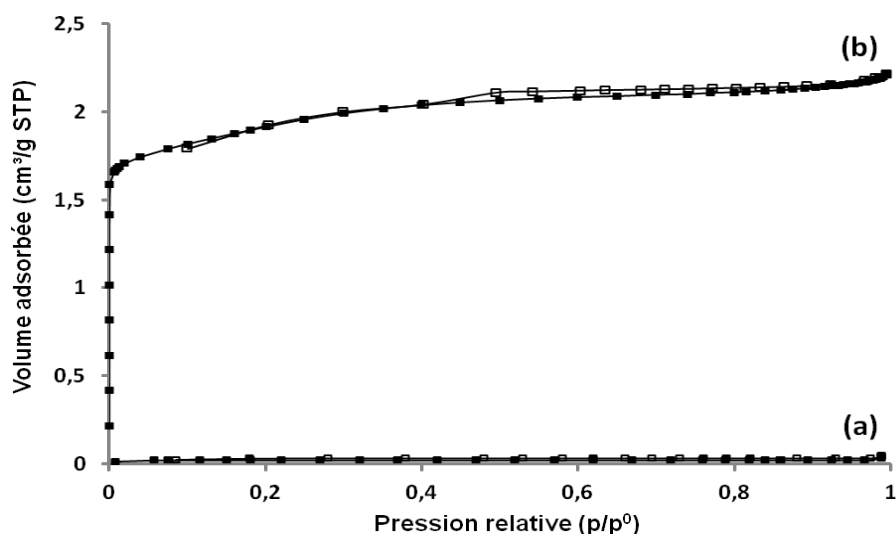


**Figure 4-7 :** Cliché MEB présentant un zoom sur la surface de la couche interne (a). Cliché MEB de la membrane monocouche **MFI** obtenue (couche de fond) sur la surface interne d'un tube de  $\alpha$ -alumine macroporeux (b) et l'épaisseur de la couche zéolithique (d).

### 1.1.5. Manométrie d'adsorption - désorption de diazote

Afin de mettre en avant le caractère microporeux du film zéolithique **MFI**, il est nécessaire d'éliminer l'agent structurant (le cation tétrapropylammonium  $\text{TPA}^+$ ) occlus dans la structure cristalline. Le programme de calcination appliqué a été présenté dans le chapitre II et l'importance d'appliquer une rampe de montée en température lente ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour éviter les fissures dans le film zéolithique synthétisé a été montrée dans la thèse de Natacha Lauridant qui a déposée des films zéolithiques sur des substrats en aluminium [4].

Les mesures d'adsorption-désorption de diazote ont été réalisées à 77 K sur la couche active de zéolithe **MFI** déposée sur le tube en  $\alpha$ -alumine et acquises en considérant la masse totale de l'échantillon (tube + couche zéolithe) (Figure 4-8). Les propriétés d'adsorption de diazote de la monocouche **MFI** ont été étudiées afin d'évaluer l'accessibilité des pores du film zéolithique.



**Figure 4-8 :** Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles vides) de diazote à 77 K de support tubulaire en  $\alpha$ -alumine vierge (a), monocouche de zéolithe **MFI** synthétisée sur le tube de  $\alpha$ -alumine (b). Le volume adsorbé est exprimé en  $\text{cm}^3$  par gramme d'échantillon total.



Pour le tube en  $\alpha$ -alumine vierge aucune micro-mésoporosité n'est observée (Figure 4-8-a). Concernant la monocouche de film de zéolithe **MFI** déposée sur le tube en  $\alpha$ -alumine l'isotherme obtenue est de type I et est caractéristique d'un matériau microporeux (Figure 4-8-b) d'après la classification de l'IUPAC <sup>[15]</sup>. Une légère hystérèse est également observée, elle est due à une mésoporosité intergranulaire créée lors de la formation du film zéolithique.

La quantité d'azote adsorbée (2,03 cm<sup>3</sup>/g STP) déterminée au niveau du plateau de l'isotherme correspond à un volume microporeux de  $3,11 \times 10^{-3}$  cm<sup>3</sup>/g. Cette valeur, comparée à celle obtenue pour de la poudre de zéolithe **MFI** (120 cm<sup>3</sup>/g STP ce qui correspond à un volume microporeux de 0,19 cm<sup>3</sup>/g), permet de déterminer la masse de zéolithe déposée sur le substrat.

L'équation 4-1 est basée sur l'hypothèse que toute la porosité du film est accessible ce qui permet de calculer la masse du film zéolithique. Cette approche a déjà été utilisée par Mosca *et al.* <sup>[16]</sup> dans le cas de films de zéolithe Silicalite-1 déposés sur des monolithes de cordiérite.

$$m(\text{film}) = \frac{V_p(\text{substrat zéolithisé}) \times m(\text{substrat})}{120 - V_p(\text{substrat zéolithisé})} \quad \text{Équation 4-1}$$

- $V_p(\text{substrat zéolithisé})$  : volume adsorbé par le substrat zéolithisé (cm<sup>3</sup>/g STP)
- $m(\text{substrat})$  : masse du tube de  $\alpha$ -alumine (30,2 g)

La quantité de zéolithe **MFI** déposée sur la surface interne d'un tube en  $\alpha$ -alumine est de 0,52 g. Cette masse est similaire à celle obtenue par pesée.

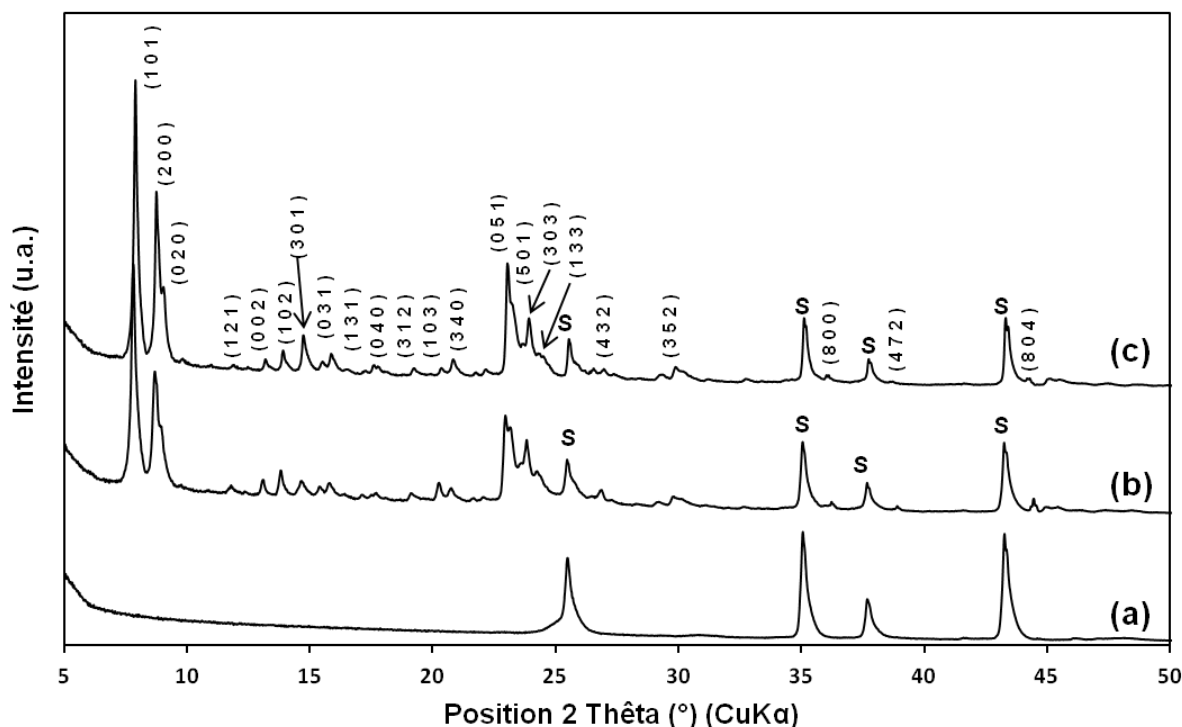
## **1.2. Caractérisations structurales et texturales de la couche supérieure de MFI**

La présence de 2 à 3 zones vierges sur l'ensemble de dépôt monocouche nous a incités à synthétiser une deuxième couche de cette zéolithe **MFI**, en utilisant la méthode d'ensemencement et croissance secondaire (décrite dans le chapitre II).

### **1.2.1. Diffraction de rayons X**

Après 48 h de synthèse, une couche supérieure de zéolithe **MFI** est obtenue. Ce résultat est confirmé par la diffraction de rayons X. Le diffractogramme du matériau brut de synthèse (non calciné), confirme la formation d'une couche supérieure de zéolithe **MFI** bien cristallisée à l'intérieur du support tubulaire en  $\alpha$ -alumine. En effet, la majorité des pics de diffraction observés sur la Figure 4-9-c sont indexables et caractéristiques de la zéolithe **MFI** <sup>[7]</sup>. L'intensité relative de ces pics a ensuite été comparée avec celle de la monocouche (Figure

4-9-b). Les intensités des pics caractéristiques du type structural **MFI** sont en moyenne plus élevées après deux jours de synthèse, ce qui confirme que l'épaisseur de la couche de zéolithe **MFI** a augmentée (volume diffractant plus élevé que la monocouche de **MFI**).



**Figure 4-9** : Diffractogrammes de rayons X : (a) Substrat vierge en alumine (tube), (b) Monocouche de **MFI**, (c) Bicouche de **MFI** à l'intérieur de tube en  $\alpha$ -alumine. S indique les pics caractéristiques du substrat.

Selon la même méthode utilisée par Guth *et al.* (§.1.1.2), le rapport Si/Al du film bicouche **MFI** a été estimé à 305, comme le montre le Tableau 4-2.

**Tableau 4-2** : Résultat de l'affinement des paramètres de maille de film de zéolithe bicouche **MFI** sur le tube en  $\alpha$ -alumine.

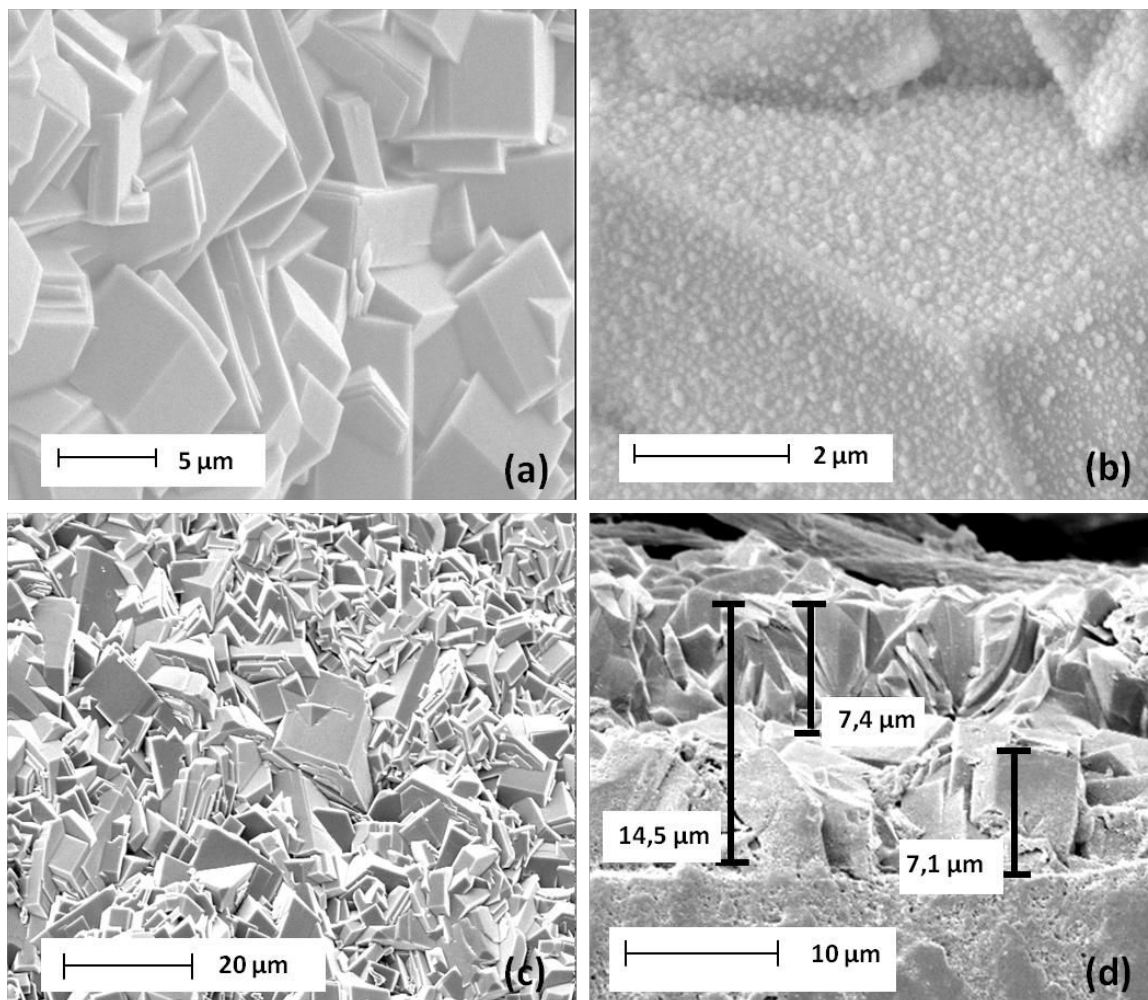
Substrat	Monocouche <b>MFI</b>
Volume de la maille ( $\text{\AA}^3$ )	5344
<b>Rapport molaire Si/Al<sup>(a)</sup></b>	<b>305</b>

(a) L'écart type sur la valeur du rapport molaire Si/Al est calculé à partir de l'écart type sur le volume de la maille obtenu lors de l'affinement des paramètres.

### 1.2.2. Microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB des surfaces zéolithisées des tubes entiers, présentent dans l'ordre ; la couche inférieure du film **MFI** avant et après ensemencement (Figure 4-10-a et b),

l'absence de fissures ou de zones vierges après croissance secondaire (Figure 4-10-c), et la formation de deux couches d'une épaisseur totale de 14,5  $\mu\text{m}$  (Figure 4-10-d) sur la surface interne du tube avec pour la deuxième couche une épaisseur de 7,4  $\mu\text{m}$ .

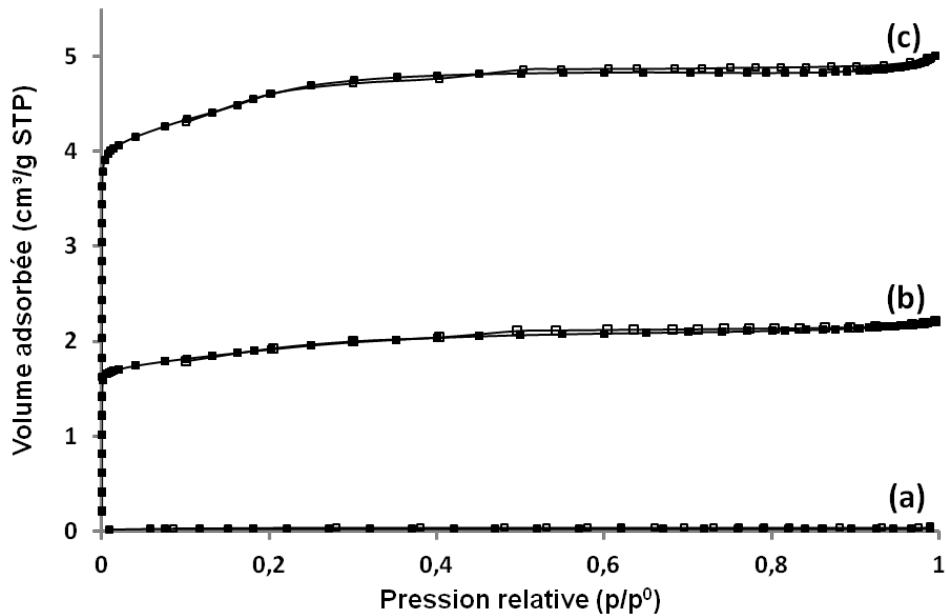


**Figure 4-10 :** Clichés MEB des films zéolithiques **MFI** : (a) TA avec une monocouche **MFI**, (b) TA avec la monocouche de **MFI** ensemencée par des nanocristaux **MFI**, (c) vue d'en haut de la couche supérieure de **MFI** (seconde couche), (d) L'épaisseur de film **MFI/MFI** sur le TA. (TA : tube en  $\alpha$ -alumine)

### 1.2.3. Manométrie d'adsorption - désorption de diazote

Les propriétés d'adsorption de diazote de la bicouche du film zéolithique **MFI** déposé sur la surface interne du tube de  $\alpha$ -alumine ont été étudiées afin d'évaluer l'accessibilité de la porosité des films. Ce tube de  $\alpha$ -alumine zéolithisé par deux couches de zéolithe **MFI** a été comparé au substrat non revêtu où aucune micro-mésoporosité n'est observé (Figure 4-11-a) et celle de la monocouche (Figure 4-11-b). Selon la classification de l'IUPAC <sup>[15]</sup>, l'isotherme

de la bicouche **MFI/MFI** (Figure 4-11-b) est de type I et est caractéristique d'un matériau microporeux.



**Figure 4-11 :** Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles creux) de diazote à 77 K du support en  $\alpha$ -alumine vierge (a), du film monocouche de zéolithe **MFI** synthétisé sur le tube de  $\alpha$ -alumine (b) et du film bicouche **MFI/MFI** (c). Le volume adsorbé est exprimé en  $\text{cm}^3$  par gramme d'échantillon total.

Une marche dans l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote des deux tubes de  $\alpha$ -alumine revêtus d'un film zéolithique (mono et bicouche) est observée dans l'intervalle de pression relative ( $p/p^0$ ) compris entre 0,1 et 0,2, celle-ci correspond à une densification de la phase d'adsorption <sup>[17]</sup>. Cette étape semble diminuer en diminuant le rapport molaire Si/Al du film comme le montre la figure 4-11-b et c.

Les résultats d'adsorption-désorption de diazote représentent également une méthode fiable pour la détermination de la masse de film **MFI** déposé sur le support. D'après l'équation 4-1 (§.1.1.5), la quantité de zéolithe déposée sur la surface interne du tube de  $\alpha$ -alumine peut être calculée. L'isotherme correspondant à l'échantillon de la bicouche **MFI** présente un volume total adsorbé de diazote de  $4,76 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{support} + \text{zéolithe}}$  STP. Sachant que le volume adsorbé par la monocouche (couche inférieure) est de  $2,03 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{support} + \text{zéolithe}}$  STP ce qui correspond à un volume microporeux de  $3,11 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{support} + \text{zéolithe}}$ , on peut en déduire le volume de diazote adsorbé par la couche supérieure. Celui-ci est égal à  $2,73 \text{ cm}^3/\text{g}$

support + zéolithe et correspond à un volume microporeux de  $4,24 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  support + zéolithe (tableau 4-3).

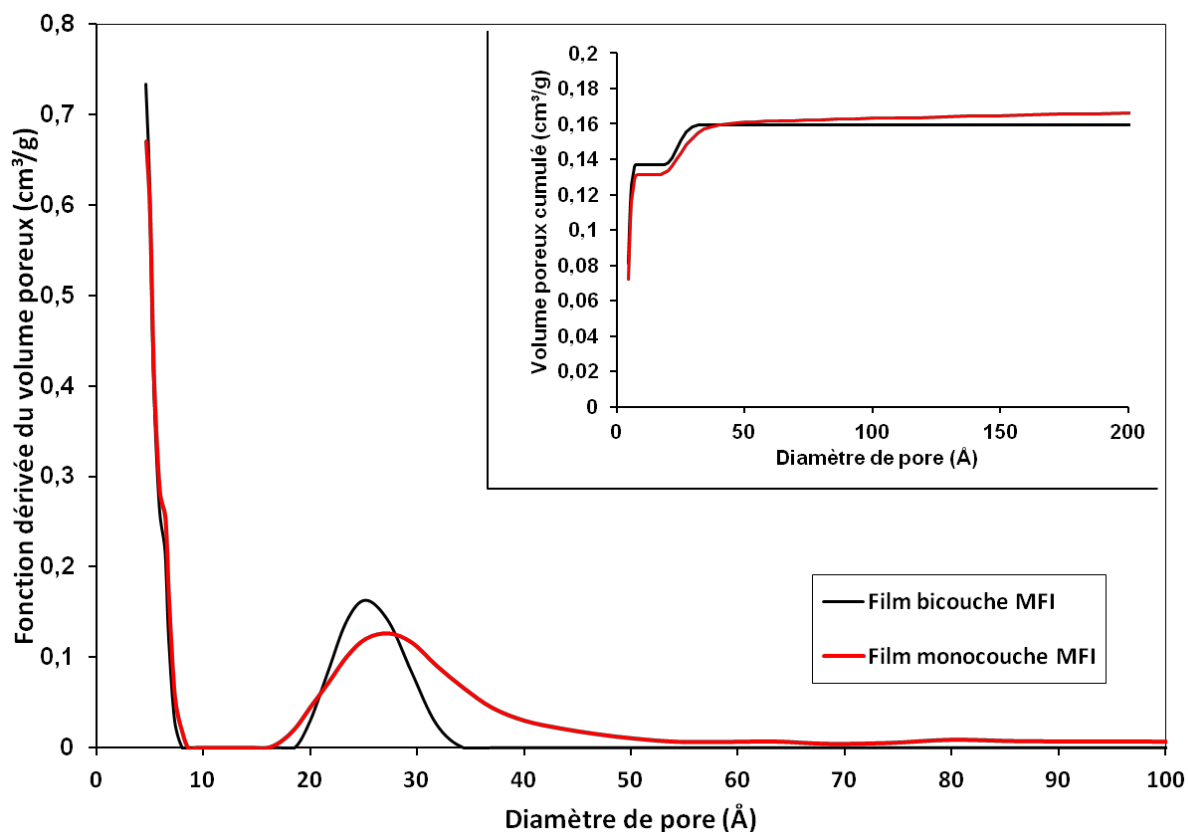
Compte tenu de la masse de l'ensemble du tube de  $\alpha$ -alumine (30,2 g), globalement 1,24 g de zéolithe **MFI** ont été déposés sur la surface interne du tube de  $\alpha$ -alumine, 0,52 g de zéolithe **MFI** pour la couche inférieure et 0,72 g pour la couche **MFI** supérieure (tableau 4-3). Par conséquent, le film bicouche est composé de 41,6 % en masse de zéolithe **MFI** pour la couche inférieure et 58,4 % en masse pour la couche supérieure (tableau 4-3). Ce résultat est en accord avec la composition en masse déterminée par pesée. Par conséquent, ce résultat nous permet de dire que l'ensemble de la porosité du film microporeux libéré après calcination est accessible et que le tube zéolithisé est prêt à être utilisé pour des essais de nanofiltration.

**Tableau 4-3 :** Epaisseur, composition du film bicouche **MFI/MFI** et la masse de zéolithe.

	<i>Epaisseur de film<sup>a</sup></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Composition du film bicouche (% en masse)</i>	<i>Volume microporeux du film<sup>b</sup> (<math>\text{cm}^3/\text{g}</math> STP)</i>	<i>Masse de zéolithe déposée sur substrat<sup>b</sup> (g)</i>
<b>Couche inférieure de MFI</b>	7,1	41,6	2,03	~ 0,52
<b>Couche supérieure de MFI</b>	7,4	58,4	2,73	~ 0,72

(a) Déterminé par les clichés MEB (Figure 4-10-d), (b) Déterminé par les résultats de physisorption de diazote.

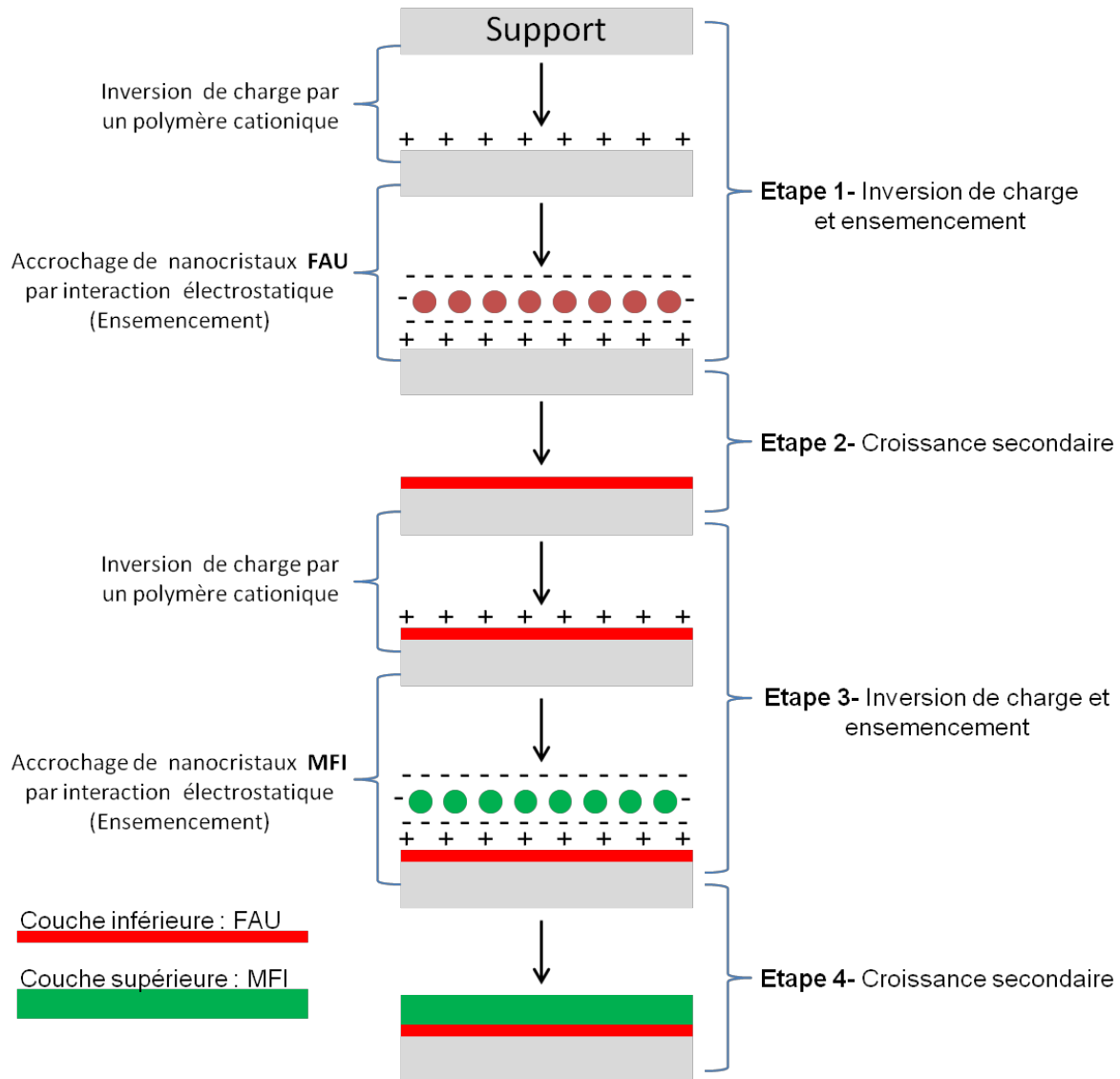
Ces tubes dont la surface interne est recouverte de zéolithes présentent des mésopores de diamètre moyen égal à 2,7 pour la monocouche **MFI** et à 2,5 nm pour la bicouche **MFI**, comme représenté sur la figure 4-12. Après le dépôt de la seconde couche de zéolithe **MFI** sur la couche inférieure, le volume mésoporeux présent dans la couche inférieure de film **MFI** ( $0,0379 \text{ cm}^3/\text{g}$  de zéolithe) est réduit de 33,5% (voir Figure 4-12). Ce constat a pour conséquence d'améliorer la qualité de la membrane **MFI**, cela sera confirmé dans le chapitre V (partie filtration).



**Figure 4-12 :** Représentation de la distribution en taille des pores et du volume poreux cumulé (Figure insérée) des deux membranes mono et bicouche **MFI**.

## **2. Caractérisation de membranes zéolithiques bicouche FAU/MFI sur un support tubulaire macroporeux en $\alpha$ -alumine**

Une deuxième membrane zéolithique bicouche **FAU/MFI** a été synthétisée à l'intérieur d'un tube en  $\alpha$ -alumine. Contrairement à la synthèse du film bicouche **MFI/MFI**, le tube a subi une étape d'ensemencement préliminaire pour fixer la première couche de Faujasite. Le protocole a été présenté dans le chapitre II (§.2.2.). Cette synthèse a été réalisée en quatre étapes [1,3-6,18], comme l'illustre la Figure 4-13. (la synthèse a été faite sur des fragments de tube puis sur des tubes entiers)



**Figure 4-13** : Schéma représentant le mode opératoire suivi pour la synthèse de films zéolithiques bicouche composés d’une couche inférieure de zéolithe **FAU** et d’une couche supérieure de zéolithe **MFI** [1,3-6,18].

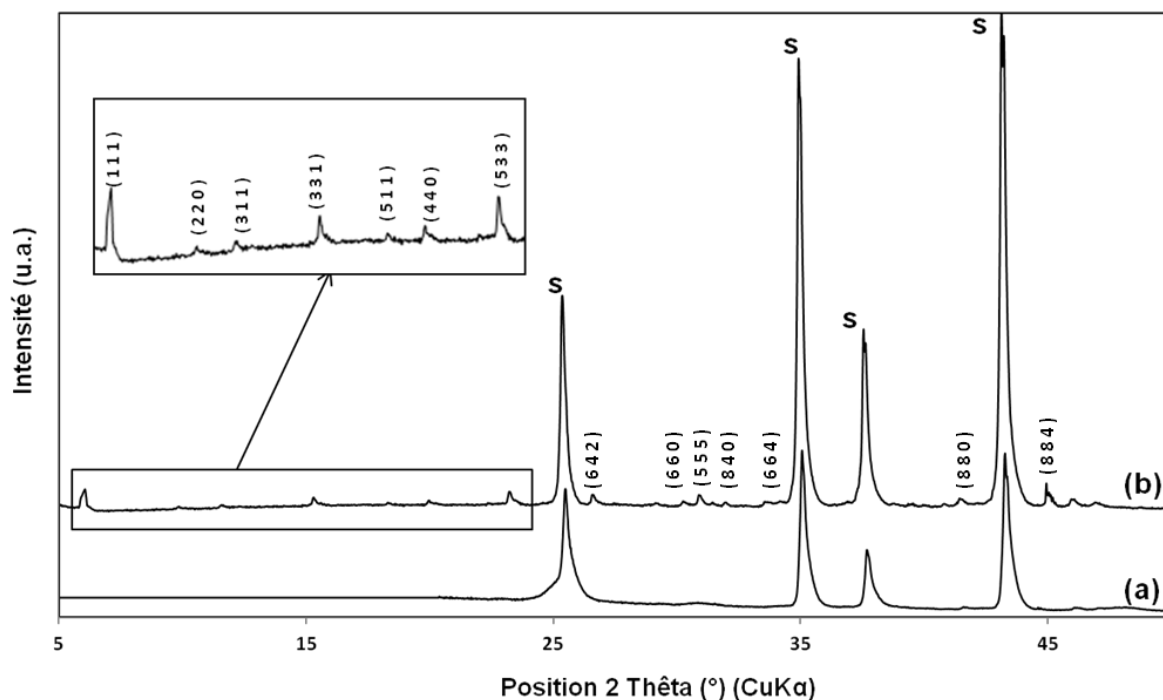
## 2.1. Caractérisations structurales et texturales de films zéolithiques bicouche FAU/MFI

### 2.1.1. Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux bruts de synthèse (non calcinés) confirment la formation d’un film de zéolithe **FAU** (NaY) bien cristallisé sur le tube en  $\alpha$ -alumine. En effet, la plupart des pics de diffraction observés sur la Figure 4-14-b sont caractéristiques de la zéolithe **FAU** [7]. La structure de la zéolithe **FAU** est cubique. L’intensité des pics de la zéolithe **FAU** est faible ce qui nous permet de dire que le film de



zéolithe formé est très mince, ce résultat est confirmé par les clichés MEB (§.2.1.2.). La figure 4-14-b présente quand à elle, les pics de diffraction caractéristiques du support en alumine vierge ( $2\theta = 25,5^\circ, 35,1^\circ, 37,7^\circ$  et  $43,3^\circ$ ). Ces derniers correspondent au type  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figure 4-14** : Diffractogrammes de rayons X : (a) Substrat vierge en  $\alpha$ -alumine (Tube), (b) Couche inférieure de la zeolithe **FAU** sur le substrat en  $\alpha$ -alumine. S indique les pics caractéristiques du substrat.

D'après les résultats donnés par affinement des paramètres de maille, le rapport molaire Si/Al de la couche inférieure de zéolithe **FAU** avoisine une valeur moyenne de 1,5. Ainsi, dans le cas du type structural **FAU**, deux relations linéaires ont été proposées. Leur domaine de validité dépend du nombre d'atomes d'aluminium.

$$N_{\text{Al}} = 115,2 \times (a_0 - 24,191) ; N_{\text{Al}} \in [48 ; 77] \text{ (Breck et Flanigen)}^{[19]}$$

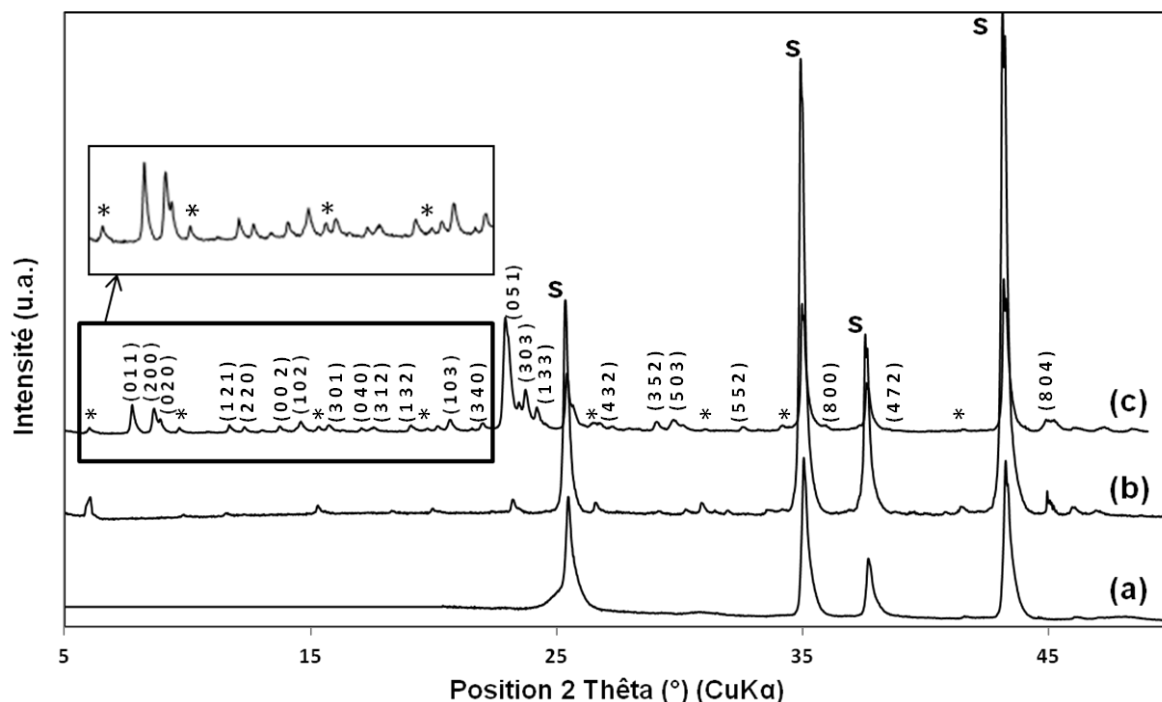
$$N_{\text{Al}} = 112,4 \times (a_0 - 24,233) ; N_{\text{Al}} < 52 \text{ (Fichtner-Schmittler et al.)}^{[20]}$$

Avec,  $a_0$  paramètre de la maille cubique.

Après 48 h de synthèse, une couche supérieure de zéolithe **MFI** est obtenue. Ce résultat est confirmé par diffraction de rayons X. Le diffractogramme de rayons X (du matériau brut de synthèse (non calciné)), confirme la formation d'une couche supérieure de zéolithe **MFI** bien cristallisée à l'intérieur du support tubulaire en  $\alpha$ -alumine. En effet, les pics



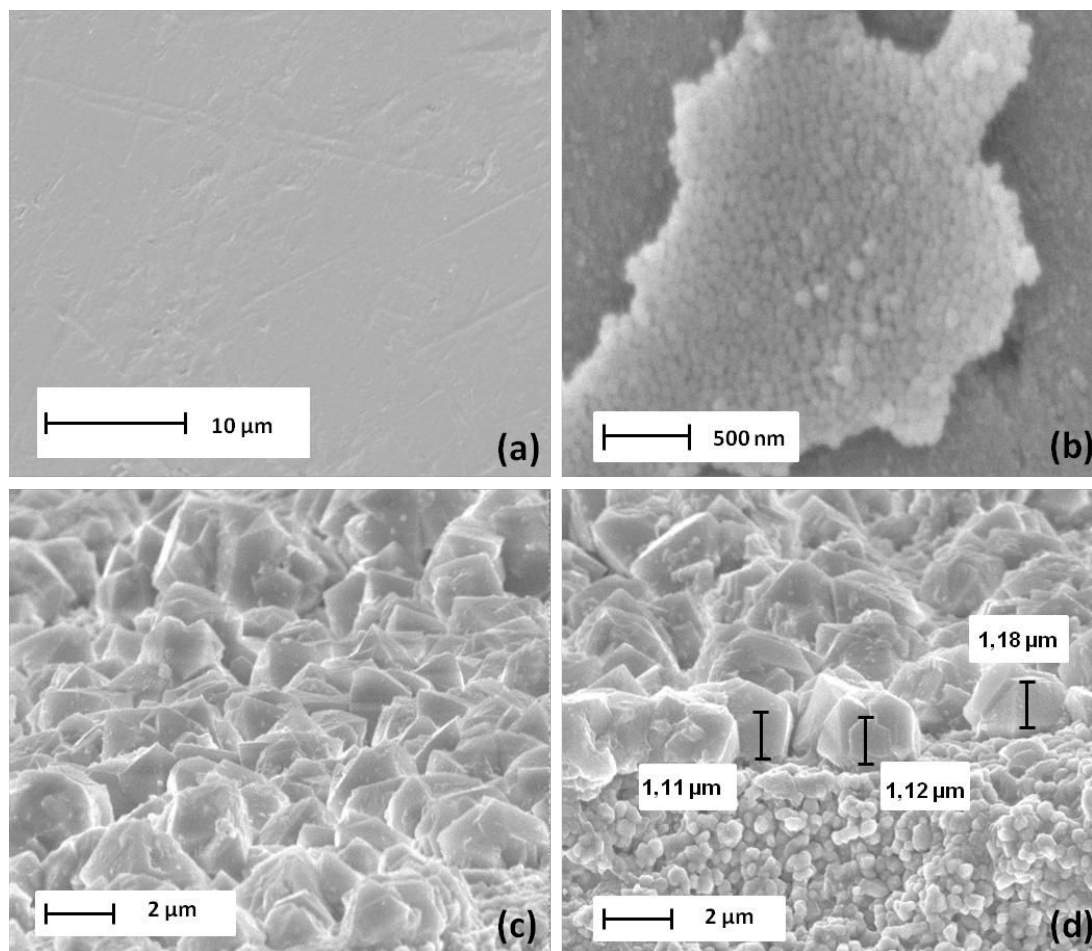
de diffraction observés sur la Figure 4-15-c sont indexables et caractéristiques des zéolithes **MFI** et **FAU** ainsi que le tube en alumine [7]. Aucune phase parasite cristallisée ou amorphe n'est observé. Le rapport molaire Si/Al de la couche supérieure **MFI** est de 76 d'après la loi décrite par Guth *et al.* [9]. Ce qui explique la présence d'un système cristallin monoclinique.



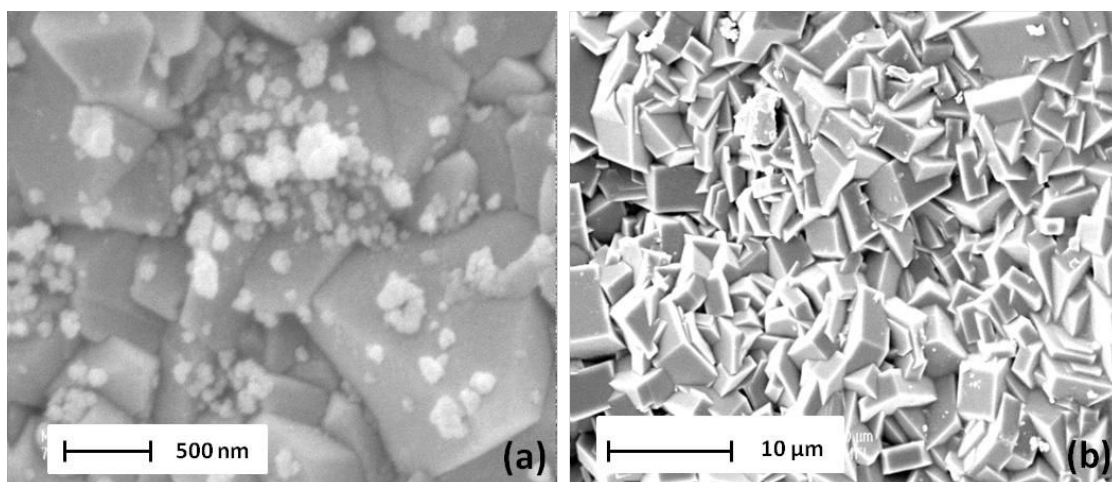
**Figure 4-15** : Diffractogrammes de rayons X : (a) Substrat vierge en  $\alpha$ -alumine (tube), (b) Monocouche de zeolithe **FAU**, (c) Bicouche de zeolithes **FAU/MFI** à l'intérieur de tube en  $\alpha$ -alumine. S indique les pics caractéristiques du substrat. (\* : Pics correspondant à la zeolithe **FAU**).

### 2.1.2. Microscopie électronique à balayage

Durant l'étape d'ensemencement direct sur le tube en  $\alpha$ -alumine, des nanocristaux de type **FAU** ont été fixés sur le support (Figure 4-16-b). Après l'étape de croissance secondaire, le cliché MEB montre un film homogène et continu, des cristaux de forme bipyramidale correspondant à la zéolithe de type **FAU** (Figure 4-16-c). D'après une vue en coupe transversale du film, une fine couche de 1  $\mu\text{m}$  est observée (Figure 4-16-d). Cette dernière est ensuiteensemencée par des nanocristaux de type **MFI** (Figure 4-17-a) suivie d'une étape de croissance secondaire de 48 h à 180 °C qui va aboutir à une membrane bicouche **FAU/MFI**. Le cliché MEB montre que la couche de zéolithe supérieure est constituée d'un film homogène et continu de la zéolithe de type structural **MFI** (Figure 4-17-b).

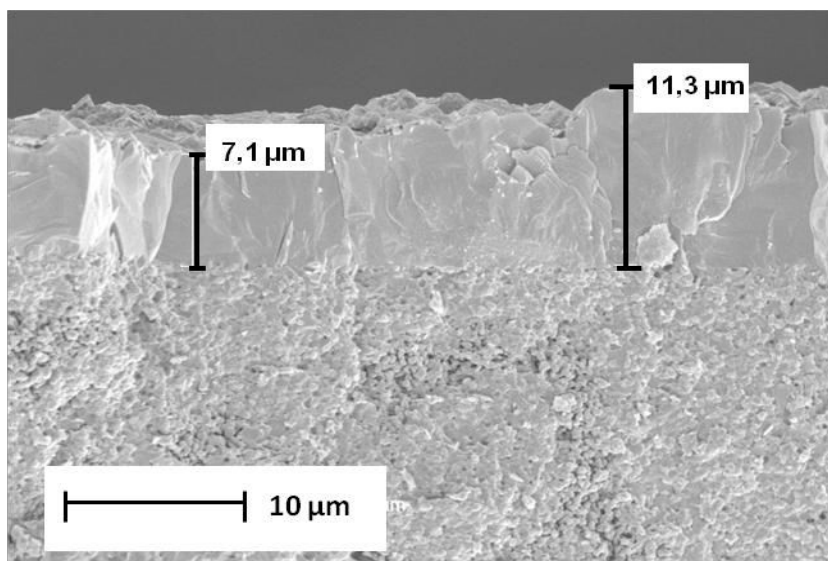


**Figure 4-16 :** (a) Cliché MEB présentant un zoom de la surface de la couche interne du tube en  $\alpha$ -alumine. (b) Cliché MEB après une étape d'ensemencement du tube en  $\alpha$ -alumine présentant les nanocristaux de la zéolithe **FAU**. (c) Cliché de la couche inférieure de zéolithe **FAU**. (d) épaisseur de la couche zéolithique **FAU**.



**Figure 4-17 :** (a) Cliché MEB présentant les nanocristaux de zeolithe **MFI** après une étape d'ensemencement. (b) Cliché MEB de la couche supérieure de zeolithe **MFI** déposée sur la couche inférieure de zeolithe **FAU**.

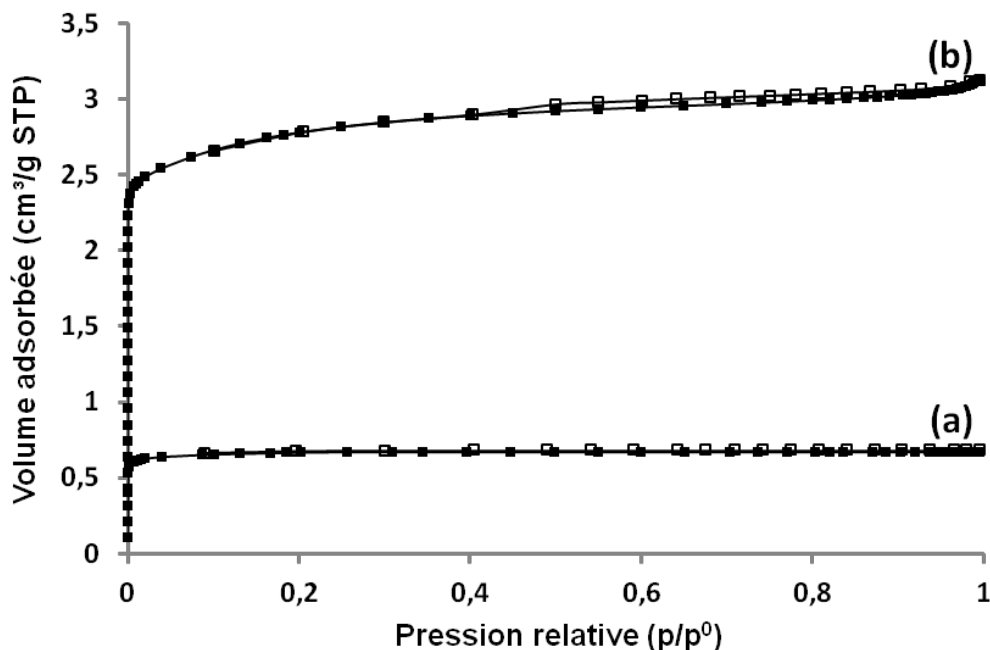
Après plusieurs essais pour observer l'épaisseur des deux couches zéolithiques déposées sur la surface interne du tube, il s'avère que c'est difficile de distinguer les 2 couches zéolithiques. D'après la figure 4-18, l'épaisseur totale des deux couches de zéolithes est d'une valeur moyenne de 9  $\mu\text{m}$ , sachant que l'épaisseur de la couche supérieure de zéolithe **MFI** est de  $7,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$  nous en déduisons que la couche inférieure de zéolithe **FAU** est de l'ordre de  $1 \pm 0,5 \mu\text{m}$ .



**Figure 4-18 :** Cliché MEB obtenu par observation d'une coupe transversale d'une membrane **FAU/MFI** présentant l'épaisseur d'une bicouche zéolithiques **FAU/MFI**.

### 2.1.3. Manométrie d'adsorption - désorption de diazote

Des mesures d'adsorption-désorption de diazote ont été réalisées sur les films de zéolithe monocouche **FAU** et bicouche **FAU/MFI** déposés sur les tubes en  $\alpha$ -alumine. Les isothermes d'adsorption et de désorption de diazote réalisées à 77 K ont été acquises en considérant la masse totale de l'échantillon qui comprend aussi la masse du tube (Figure 4-19). D'après la classification de l'IUPAC <sup>[15]</sup>, les isothermes sont de type I et caractéristiques de matériaux microporeux. Aucune mésoporosité n'est observée pour la monocouche de zéolithe **FAU** (Figure 4-19-a), ce qui confirme l'absence de défauts au sein des films zéolithiques. L'absence de boucle d'hystérèse prouve également que le phénomène est réversible. L'isotherme de la bicouche zéolithique **FAU/MFI** présente une petite mésoporosité intergranulaire existant entre les cristaux de **MFI** ou entre les deux couches zéolithiques.



**Figure 4-19 :** Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles creux) de diazote à 77 K des films de zéolithes synthétisés sur un tube en  $\alpha$ -alumine. (a) monocouche de zéolithe **FAU** (b) bicouche zéolithiques **FAU/MFI**. Le volume adsorbé est exprimé en  $\text{cm}^3$  par gramme d'échantillon total.

Les plateaux observés sur les isothermes correspondent à un volume adsorbé de  $0,68 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{zéolithe+support}} \text{ STP}$  pour la couche inférieure de zéolithe **FAU**, et de  $2,78 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{zéolithe+support}} \text{ STP}$  pour la bicouche zéolithique **FAU/MFI**. De ces résultats nous déduisons que la quantité d'azote adsorbée par la couche supérieure de zéolithe **MFI** est de  $2,1 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{zéolithe+support}} \text{ STP}$  (tableau 4-2). Ces valeurs, comparées à celles obtenues pour des poudres de zéolithe **MFI** ( $120 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{zéolithe}} \text{ STP}$ ) et de zéolithe **FAU** ( $214 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{zéolithe}} \text{ STP}$ ), permettent de déterminer la masse de chaque couche zéolithique déposée sur les substrats en  $\alpha$ -alumine. Les équations 4-2 (pour la couche **FAU**) et 4-1 (pour la couche **MFI**) sont basées sur l'hypothèse que toute la porosité des films est accessible et permet donc de calculer la masse du film zéolithique. Compte tenu de la masse de l'ensemble du tube d'alumine (30,2 g), 96 mg de zéolithe pour la couche inférieure de zéolithe **FAU** et 538 mg pour la couche supérieure de zéolithe **MFI** (voir le tableau 4-4) ont été déposés sur le tube en alumine. Par conséquent, le film bicouche est composé de 15,1 % en masse de zéolithe **FAU** et 84,9 % en masse de zéolithe **MFI** (voir le tableau 4-4). Ce résultat est en accord avec la composition en masse déterminée par pesée sur une balance de précision.

Par conséquent, ce résultat nous permet de dire que l'ensemble de la porosité du film microporeux est libéré après calcination et que le tube zéolithisé est prêt à être utilisé pour des essais de nanofiltration.

$$m(\text{film}) = \frac{V_p(\text{substrat zéolithisé}) \times m(\text{substrat})}{214 - V_p(\text{substrat zéolithisé})} \quad \text{Équation 4-2}$$

- $V_p(\text{substrat zéolithisé})$  : volume adsorbé par le substrat zéolithisé ( $\text{cm}^3/\text{g}$  STP)
- $m(\text{substrat})$  : masse du tube en  $\alpha$ -alumine (30,2 g)

**Tableau 4-4 :** Epaisseur, composition du film bicouche **FAU/MFI** et la masse de zéolithe.

	<i>Epaisseur de film<sup>a</sup> (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Composition du film bicouche (% en masse)</i>	<i>Volume microporeux du film<sup>b</sup> (<math>\text{cm}^3/\text{g}</math> STP)</i>	<i>Masse de zéolithe déposée sur le substrat<sup>b</sup> (mg)</i>
<b>Couche inférieure de FAU</b>	$1 \pm 0,5$	15,1	0,68	~ 96
<b>Couche supérieure de MFI</b>	$7,5 \pm 0,5$	84,9	2,1	~ 538

(a) Déterminée par les clichés MEB, (b) Déterminée par les résultats de physisorption de diazote.

#### 2.1.4. Spectroscopie de fluorescence X

La spectroscopie de fluorescence X s'est avérée comme étant une autre technique de caractérisation permettant d'estimer le rapport molaire Si/Al des films de zéolithe **FAU**. Bien que semi-quantitative dans les conditions d'analyse utilisées, cette méthode permet en effet d'observer en priorité la composition chimique de la couche zéolithique d'une dizaine de microns, sans atteindre le substrat. Le problème ici que notre film zéolithique est de 1  $\mu\text{m}$ . Pour cette raison, un échantillon de poudre de **FAU** a été récupéré durant la synthèse de ce film sur le tube en alumine. La poudre de zéolithe **FAU** présente un rapport molaire Si/Al environ égal à 1,5. Cette valeur est tout à fait cohérente avec les résultats donnés par affinement des paramètres de maille.

### 3. Conclusion

Ce chapitre s'inscrit dans la logique d'amélioration des procédés membranaires utilisés pour le traitement des eaux usées. La première étape était de synthétiser des membranes zéolithiques sur un support tubulaire en alumine en utilisant différentes méthodes de synthèse, et de les caractériser. La diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage ont permis de déterminer la pureté, la cristallinité, l'homogénéité et l'épaisseur des films déposés. La manométrie d'adsorption de diazote a permis de vérifier que toute la porosité du film reste accessible. Des films mono et bicouche de type structural **MFI**, **FAU**, **MFI/MFI**, **FAU/MFI** ont été synthétisés sur un support tubulaire en alumine. La seconde étape consistait en l'étude du transfert de matière dans les membranes de type structural **MFI** et **MFI/MFI**, pour se faire des essais de filtration au travers de ces membranes ont été réalisés sur un pilote de filtration. Cette étape sera présentée en détail dans le chapitre suivant (Chapitre V).



## Références bibliographiques

---

- [1] A. Said, L. Limousy, H. Nouali, L. Michelin, J. Halawani, J. Toufaily, T. Hamieh, P. Dutournié, T. J. Daou, *Journal of Crystal Growth*, 428, **2015**, 71–79.
- [2] R. Munoz, D. Beving, Y. Yan, Y. Mao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 86, **2005**, 243–248.
- [3] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, **2012**, 1–8.
- [4] N. Laurident, Zéolithisation de supports en aluminium pour la décontamination moléculaire en orbite, thèse à l'Université de Haute Alsace, **2012**.
- [5] N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J.Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, **2012**, 1-8
- [6] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, J.Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 166, **2013**, 79-85.
- [7] M.M.J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, **2007**.
- [8] H. Nakamoto, H. Takahashi, *Chemistry Letters*, **1981**, 1013–1016.
- [9] J. L. Guth, L. Delmotte, M. Soulard, B. Brunard, J. F. Joly, D. Espinat, *Zeolites*, 12, **1992**, 929–935.
- [10] A. Boultif, D. Louër, *Journal of Applied Crystallography*, 24, **1991**, 987–993.
- [11] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *Journal of Applied Crystallography*, 18, **1985**, 367–370.
- [12] A. Lambropoulos, G.E. Romanos, T.A. Steriotis, J. Nolan, F.K. Katsaros, E. Kouvelos, N.K. Kanellopoulos, *J. Porous Mater*, 15, **2008**, 83-91.
- [13] H. Bissett, J. Zah, H.M. Krieg, *Powder Technology*, 181, **2008**, 57-66.
- [14] S.R. Fontes, V.M. Silva Queiroz, E. Longo, M.V. Antunes, *Separation and Purification Technology*, 44, **2002**, 35-241.
- [15] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*, 57, **1985**, 603-619.
- [16] A. Mosca, O. Öhrman, J. Hedlund, I. Perdana, D. Creaser, *Microporous and Mesoporous Materials*, 120, **2009**, 195-205.
- [17] P.L. Llewellyn, J.P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, *Langmuir*, 9, **1993**, 1852-1856.

- 
- [18] M. Lassinantti, J. Hedlund, J. Sterte, *Microporous and Mesoporous Materials.*, 38, **2000**, 25–34.
- [19] D.W. Breck, E.M. Flanigen, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, **1968**, 47.
- [20] H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelova, *Cryst. Res. Technol.*, 19, **1984**, K1.



## **Chapitre V**

---

### **Etude du transfert de matière dans des membranes zéolithiques asymétriques**

## **Sommaire**

<b>1. Conditionnement des membranes zéolithiques .....</b>	<b>176</b>
<b>2. Estimation du rayon de pore moyen des membranes par filtration d'un soluté neutre.....</b>	<b>178</b>
<b>3. Performances de filtration de la membrane monocouche de type structural MFI vis-à-vis des sels monovalents et divalents .....</b>	<b>181</b>
<b>4. Performances de filtration de la membrane MFI bicouche vis-à-vis des sels monovalents, divalents et de mélanges sel/VB12 .....</b>	<b>184</b>
4.1. Rétention de sels monovalents et divalents purs .....	184
4.2. Etude de la rétention de mélanges (sels + VB12).....	188
4.2.1. Etude de l'influence de la concentration des différents sels sur la rétention de la vitamine B12.....	191
4.2.2. Etude de l'influence de la vitamine B12 sur la rétention des sels avant et après mélanges .....	195
4.3. Evolution de la perméabilité hydraulique de la membrane bicouche MFI.....	198
<b>5. Conclusion .....</b>	<b>199</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>201</b>

Cette partie de la thèse porte sur l'utilisation des membranes inorganiques dont la couche active est formée par une mono ou une bicouche de zéolithe de type **MFI** pour la filtration d'un soluté neutre de faible poids moléculaire et soluté ioniques simples. L'objectif de ce chapitre est d'identifier les paramètres qui contrôlent la sélectivité de la membrane vis-à-vis de solutions d'électrolytes purs ou de mélanges (électrolytes + vitamine B12), afin de pouvoir estimer ou de prédire la sélectivité de la membrane en présence de mélanges plus ou moins complexes. Cette partie du travail a également pour objectif de comprendre et de mieux d'appréhender les phénomènes qui sont à l'origine de la rétention de solutés ioniques purs ou en mélange.

Pour répondre à ces attentes, des essais de filtration avec différentes solutions électrolytiques sont effectués sur deux membranes tubulaires synthétisées via les protocoles opératoires décrits au chapitre II.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de déterminer les grandeurs caractéristiques de chaque membrane (la perméabilité hydraulique, le diamètre moyen de pore), ainsi que les performances de filtration de la membrane vis-à-vis des solutions de sels monovalents purs ou en mélange avec une solution de vitamine B12.

## **1. Conditionnement des membranes zéolithiques**

Afin d'étudier les performances de filtration des membranes mono et bicouche de zéolithe **MFI**, il convient, de stabiliser la perméabilité hydraulique de la membrane avec de l'eau pure dans les conditions de température, de pression et de débit définis dans le chapitre II.

La perméabilité hydraulique, qui caractérise les performances hydrauliques d'une membrane, a été déterminée par filtration d'eau déminéralisée. Cette étape dite « de conditionnement » est nécessaire pour parvenir à un état de performance stable de la membrane (état d'équilibre).

Des mesures de flux à l'eau ont été effectuées sur les membranes neuves dès leur installation dans le carter prévu à cet effet. Le temps nécessaire pour obtenir des flux de perméation stables varie selon les membranes étudiées. Ce temps a été comptabilisé dès que la membrane a été introduite dans le carter du pilote, et immergée dans l'eau. Nous avons cumulé les périodes d'essais de mesure de perméabilité hydraulique et les périodes d'arrêt.

Les perméabilités hydrauliques des membranes sont calculées à partir de la mesure de la densité de flux de perméation d'eau ( $J_p$ ), réalisée à une pression constante de 5 bar et un débit d'alimentation de 700 L.h<sup>-1</sup>.

L'évolution de  $J_p$  en fonction de la pression transmembranaire  $\Delta P$  est linéaire (lorsque les propriétés hydrodynamiques de la membrane sont stables). Elle obéit à la loi suivante :

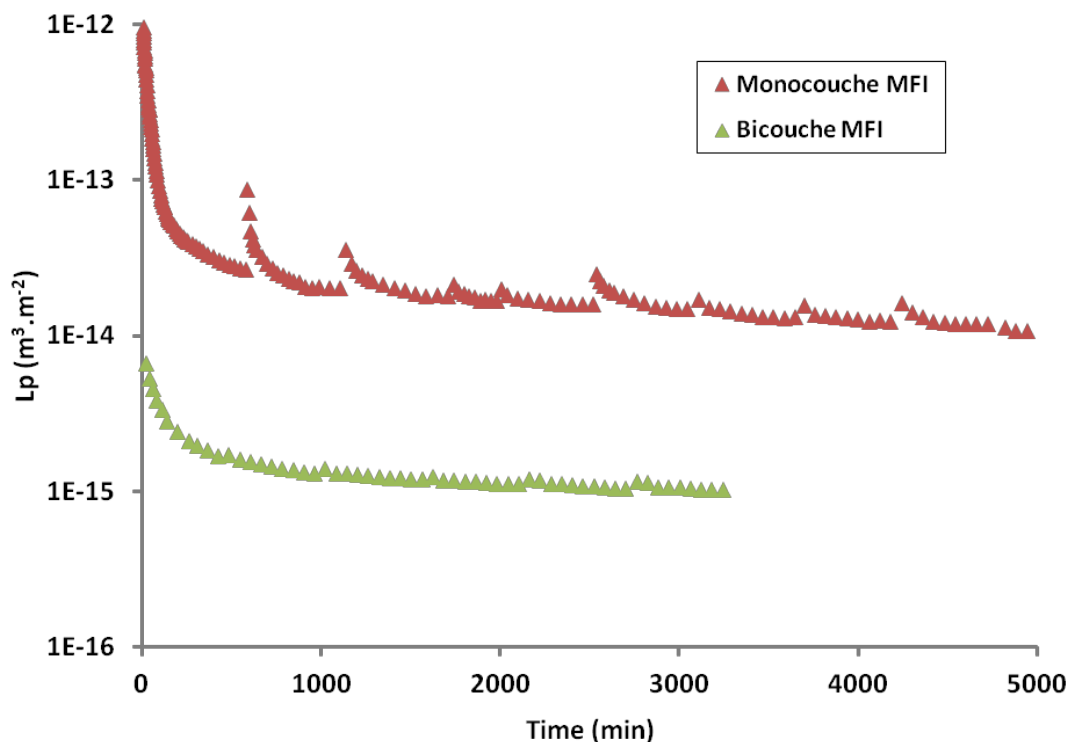
$$J_p = \frac{\Delta P}{\eta} L_p \quad \text{Équation 5-1}$$

$\eta$  : La viscosité dynamique de l'eau à 25°C (0,891.10<sup>-3</sup> Pa.s)

$L_p$  : perméabilité hydraulique de la membrane (m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>)

$\Delta P$  : Pression transmembranaire (Pa)

Lorsque la perméabilité hydraulique de la membrane est constante, on estime que le conditionnement de la membrane est terminé. La Figure 5-1 présente l'évolution de la perméabilité hydraulique des deux membranes **MFI** synthétisées au laboratoire (mono et bicouche), en fonction du temps.



**Figure 5-1 :** Evolution de la perméabilité hydraulique des membranes mono et bicouche **MFI** en fonction du temps de conditionnement (P=5 bar, T°=25°C, débit d'alimentation en eau=700 L.h<sup>-1</sup>).

On note sur la figure 5-1 l'existence de 2 phases distinctes : la première correspond à une diminution rapide de la perméabilité hydraulique au début de la phase de

conditionnement. Par analogie aux travaux effectués par Bikaï et al.<sup>[1]</sup>, cette étape a été attribuée au phénomène d'hydratation de la surface de la phase active de la membrane correspondant à la zéolithe de type structural **MFI**. Lors de la seconde phase, on observe une diminution lente de la perméabilité hydraulique de la membrane. Celle-ci est attribuée à l'hydratation des pores de la zéolithe **MFI**. Les valeurs des perméabilités hydrauliques des deux membranes zéolithiques de type structural **MFI** stabilisées sont reportées dans le Tableau 5-1.

**Tableau 5-1** : Perméabilités hydrauliques des membranes MFI mono et bicouche stabilisées suite à la phase de conditionnement.

	<b>Monocouche MFI</b>	<b>Bicouche MFI</b>
<b>Perméabilité hydraulique après conditionnement (<math>\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2}</math>)</b>	$1,08 \times 10^{-14}$	$1,02 \times 10^{-15}$

La perméabilité hydraulique des membranes mono et bicouche **MFI** diminue rapidement au début de la phase de conditionnement, et finit par se stabiliser au bout de 15 heures de filtration pour atteindre des valeurs minimales de  $1,08 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$  et  $1,02 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$  respectivement (Figure 5-1 et tableau 5-1).

Durant cette phase de stabilisation, les propriétés de surface du film zéolithique sont certainement modifiées, suite à l'hydratation de la zéolithe **MFI**. Il serait intéressant de pouvoir observer et quantifier ces modifications par des techniques expérimentales adaptées. Des mesures d'angle de contact avant et après hydratation des membranes **MFI** ont été réalisées. Les résultats obtenus n'ont malheureusement pas permis de tirer de conclusion.

Le processus d'hydratation des couches zéolithiques peut être comparé à celui des argiles, avec une première phase d'hydratation de la surface externe, une deuxième phase d'hydratation des surfaces internes, puis le remplissage des autres porosités <sup>[2]</sup>.

## **2. Estimation du rayon de pore moyen des membranes par filtration d'un soluté neutre**

La détermination du rayon de pore moyen de la membrane est nécessaire pour définir le type de membrane synthétisée. La détermination de ce paramètre nécessite de s'affranchir des effets électriques et des effets diélectriques <sup>[3]</sup>. Pour cela, les tests de filtration sont réalisés

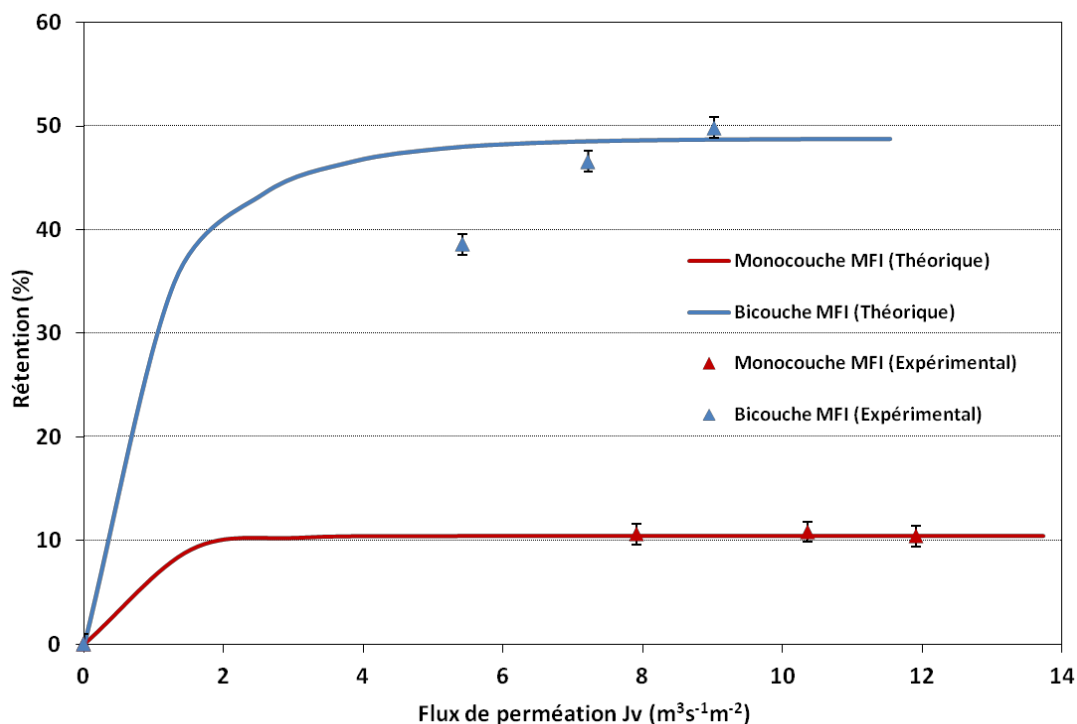
en présence d'un soluté neutre (pas de charge), pour lequel les seuls effets stériques sont à l'origine de la rétention.

Nous avons choisi d'utiliser une méthode indirecte nécessitant à la fois la réalisation de tests de filtration et le traitement des résultats par une simple équation. La première étape consiste à réaliser la filtration d'une solution de vitamine B12 (VB12), pour obtenir des rétentions expérimentales à différentes pressions. Le choix du soluté neutre (VB12) a été fait en raison de son rayon de Stokes (0,73 nm) qui est adapté aux membranes de nanofiltration ou d'ultrafiltration à bas seuil de coupure. Si les membranes préparées ont des porosités associées à la porosité intracristalline de la **MFI** (0,56 nm), la rétention de la VB12 sera de 100%. En cas de rétention inférieure, cela signifiera que la membrane présente soit des défauts de continuité du film zéolithique, soit une porosité intercristalline (espace entre les cristaux de **MFI** malgré l'intercroissance).

La détermination du rayon de pore moyen est réalisée à partir des rétentions expérimentales du soluté neutre et une équation déduite du modèle de Nernst-Planck <sup>[4,5]</sup> pour les solutés neutres (Équation 1-14) présentée dans le paragraphe 3.3.5. du chapitre I. Ce modèle suppose que la rejection du soluté neutre est seulement due aux effets stériques. L'approximation numérique des courbes de rétention observée de la molécule neutre par cette équation permet d'estimer le rayon moyen des pores.

A partir de cette technique, une valeur unique du rayon de pore moyen permet de restituer parfaitement la rétention expérimentale de la molécule de vitamine B12.

La figure 5-2 montre les taux de rétentions (expérimental et théorique) observées pour la vitamine B12 après filtration par les membranes mono et bicouche **MFI** à différentes pressions transmembranaires, en fonction du flux de perméation ( $J_v$ ).



**Figure 5-2 :** Taux de rétention de la vitamine B12 ( $7,9 \times 10^{-3}$  mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C pour les membranes mono (▲) et bicouche (▲) de type structural MFI. (Echelle pour l'axe des abscisses : monocouche  $J_v \times 10^6$  - bicouche  $J_v \times 10^7$ )

La vitamine B12 a été partiellement retenue par la membrane monocouche, la rétention maximale atteignant 10 % pour une pression de 9 bar. Dans les mêmes conditions opératoires le taux de rétention atteint 50 % pour la membrane bicouche MFI. Ces taux de rétention de la vitamine B12 conduisent à l'estimation des rayons de pores égaux à : 4,6 nm pour la membrane monocouche, et 1,9 nm pour la membrane bicouche (Tableau 5-2). Ces tailles de pores sont différentes de celles obtenues par la méthode d'adsorption de  $\text{N}_2$  (Tableau 5-2). Ces valeurs donnent une indication sur les performances potentielles des deux membranes en fonction de la taille des solutés (neutres) à filtrer. L'ajout d'une couche active de filtration supplémentaire (membrane bicouche) augmente de façon significative les performances de rétention de la membrane vis à vis des solutés neutres (de 10 à 50% pour la VB12), mais conduit également à une diminution sensible des performances hydrauliques de la membrane (diminution de la perméabilité hydraulique d'un facteur 10). D'après ces résultats, la membrane monocouche correspond à une membrane que l'on peut qualifier de membrane d'ultrafiltration (rayon moyen de pore = 4,6 nm), la membrane bicouche pouvant être classée comme une membrane de nanofiltration voire d'ultrafiltration à bas seuil de coupure (rayon moyen de pore = 1,9 nm).

**Tableau 5-2 :** valeurs expérimentales des taux de rétention de la vitamine B12 à 25 °C, rayon de pore moyen estimé via une approche de Nernst-Planck simplifiée et rayon de pore moyen estimé par manométrie d'adsorption d'azote.

	Rétention maximale de la vitamine B12 (%)	Rayon de pore moyen estimé (nm)	Rayon de pore calculé par la méthode BJH (nm)
<b>Monocouche MFI</b>	10	4,6	1,35
<b>Bicouche MFI</b>	50	1,9	1.25

### **3. Performances de filtration de la membrane monocouche de type structural MFI vis-à-vis des sels monovalents et divalents**

#### **- Rétention de sels monovalents et divalents purs**

Afin d'évaluer les performances de filtration de la membrane monocouche vis-à-vis de solutés chargés, des solutions contenant des sels monovalents et divalents purs sont étudiées. Le choix des solutés ioniques utilisés pour la préparation des solutions filtrées a été fait de sorte à déterminer l'influence de la nature de l'anion ainsi que de sa charge sur le taux de rétention observé.

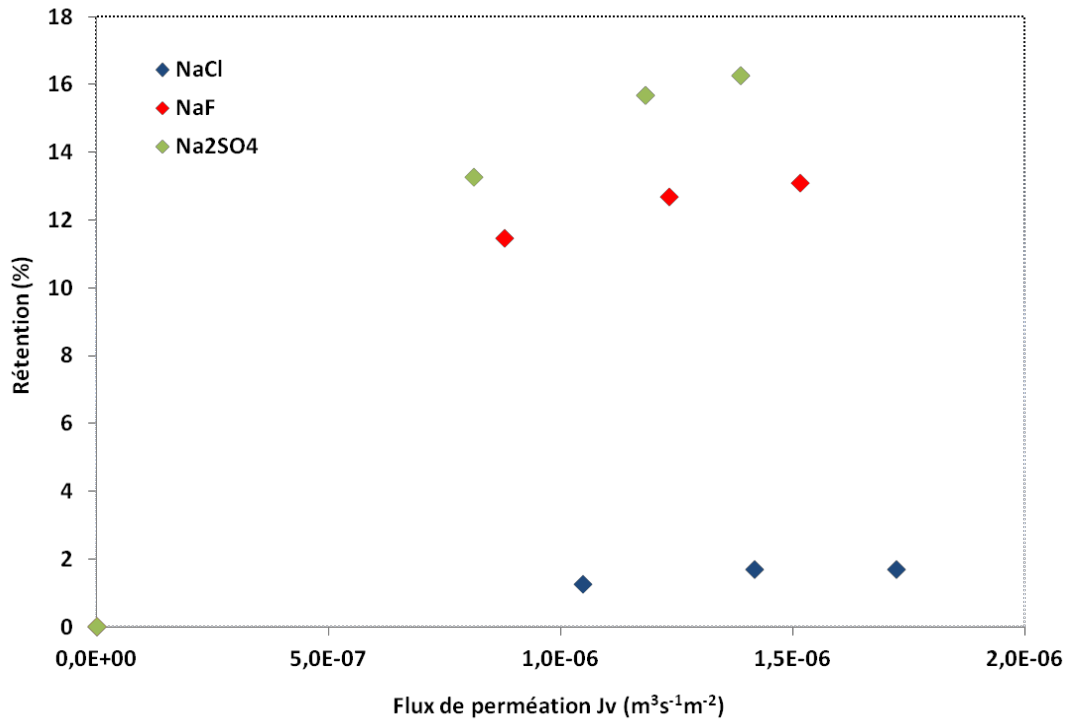
Ainsi, des essais de filtration de solutions de NaCl, NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été réalisés, en conservant une concentration constante en ion commun Na<sup>+</sup> égale à 5 mM. Il faut noter qu'avant et après chaque essai expérimental de filtration, des mesures de flux à l'eau et plus ponctuellement de rétention de la vitamine B12 sont réalisées de sorte à assurer un suivi des performances et des caractéristiques de la membrane étudiée.

Un essai de filtration d'une solution de chlorure de sodium à 5 mM a été réalisé sur la membrane monocouche, à différentes pressions (de 3 à 9 bar). Une rétention négligeable de 2 % a été observée (Figure 5-3 et Tableau 5-3). Ce résultat était prévisible compte tenu du rapport entre le rayon de Stokes de l'ion (0,121 nm pour l'ion chlorure) et le rayon de pore moyen de la membrane (estimé à 4,6 nm par test de filtration de la vitamine B12).

De façon similaire, des essais de filtration de solutions de NaF (5 mM) et de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,5 mM) ont été réalisés, des rétentions partielles ont été observées et aboutissent aux



résultats suivants : 13 % de rétention maximale pour l'ion  $F^-$  et 16 % pour l'ion  $SO_4^{2-}$  (Figure 5-3 et Tableau 5-3). Il convient de préciser que avant et après chaque essai expérimental, des mesures du flux à l'eau (détermination de la perméabilité hydraulique) et plus ponctuellement de rétention de la vitamine B12 (estimation du rayon de pore moyen) sont réalisées.



**Figure 5-3 :** Evolution de la rétention de différents sels purs (◆ NaCl 5 mM, ◆ NaF 5 mM, ◆  $Na_2SO_4$  2,5 mM) en fonction de la pression transmembranaire à 25 °C.

En prenant en compte le taux de rétention maximal observé pour chaque ion monovalent et divalent, il résulte que, pour ces ions ( $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ), le taux de rétention augmente avec l'augmentation de leurs rayons de Stokes ainsi que de leur énergie d'hydratation (Tableau 5-3).

**Tableau 5-3 :** Propriétés physico-chimiques des ions monovalents et divalents utilisés lors des tests de filtration.

Ions	Rayon de Stokes (nm)	Energie d'hydratation ( $kJ.mol^{-1}$ )	Masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )
$SO_4^{2-}$	0,233	-1047	96,1
$F^-$	0,166	-483	19
$Cl^-$	0,121	-340	35,5
I	0.120	-296	126,9

Compte tenu de la taille des espèces filtrées, les rétentions observées ne peuvent pas être liées aux effets stériques. Ce commentaire est confirmé par le calcul des coefficients de partage  $\phi$  (D'après l'équation 1-10 présentée dans le paragraphe 3.3.5. du chapitre I) pour chacun des ions étudiés ( $\phi(\text{Cl}^-) \approx 0,88$  ;  $\phi(\text{F}^-) \approx 0,83$  et  $\phi(\text{SO}_4^{2-}) \approx 0,77$ ).

L'analyse des mesures de potentiel zêta et de potentiel d'écoulement induit montre que la charge de surface de la MFI est toujours négative dans une gamme de pH allant de 3 à 10, et qu'elle ne varie que très légèrement en valeur absolue en fonction de la solution électrolytique utilisée (NaF, NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Ceci signifie que la charge de surface est quasiment identique quelle que soit la solution électrolytique filtrée. Ainsi, une légère variation de charge de surface (surface hydratée) ne peut pas être responsable à elle seule de la rétention des sels monovalents ou divalents étudiés [6].

Une hypothèse permettant d'expliquer les rétentions observées avec les différents sels, peut être que les effets diélectriques sont prépondérants dans le cas présent. Ces effets sont souvent étudiés en nanofiltration et peuvent avoir diverses origines :

- le confinement : le champ électrique est modifié dans le pore en raison des différences de constante diélectrique entre le matériau (paroi du pore) et la phase liquide,
- la nature du solvant
- la présence de charges électriques à la surface du matériau : cela induit des modifications du champ électrique dans le pore et par conséquent modifie le pouvoir de solvation de l'eau dans le pore,
- la nature et la charge électrique des ions en solution,
- la nature chimique de la surface de la membrane

Ainsi, les effets diélectriques peuvent avoir une influence sur le pouvoir de solvation de l'eau vis à vis des ions présents en solution. Dans la bibliographie, les effets diélectriques sont souvent décrits au travers des modèles de connaissances développés pour la modélisation du transfert de matière dans les membranes de nanofiltration. Différents auteurs ont essayé de prendre en compte les effets diélectriques dans leurs modèles. Par exemple, Bowen et al. [7], Déon et al. [3,8,9,10,11,12,13], Dutournié et al. [14,15,16] et Sczymczyk et al. [17,18] ont attribués ces effets à une diminution de la constante diélectrique apparente dans le pore.

## **4. Performances de filtration de la membrane MFI bicouche vis-à-vis des sels monovalents, divalents et de mélanges sel/VB12**

### **4.1. Rétention de sels monovalents et divalents purs**

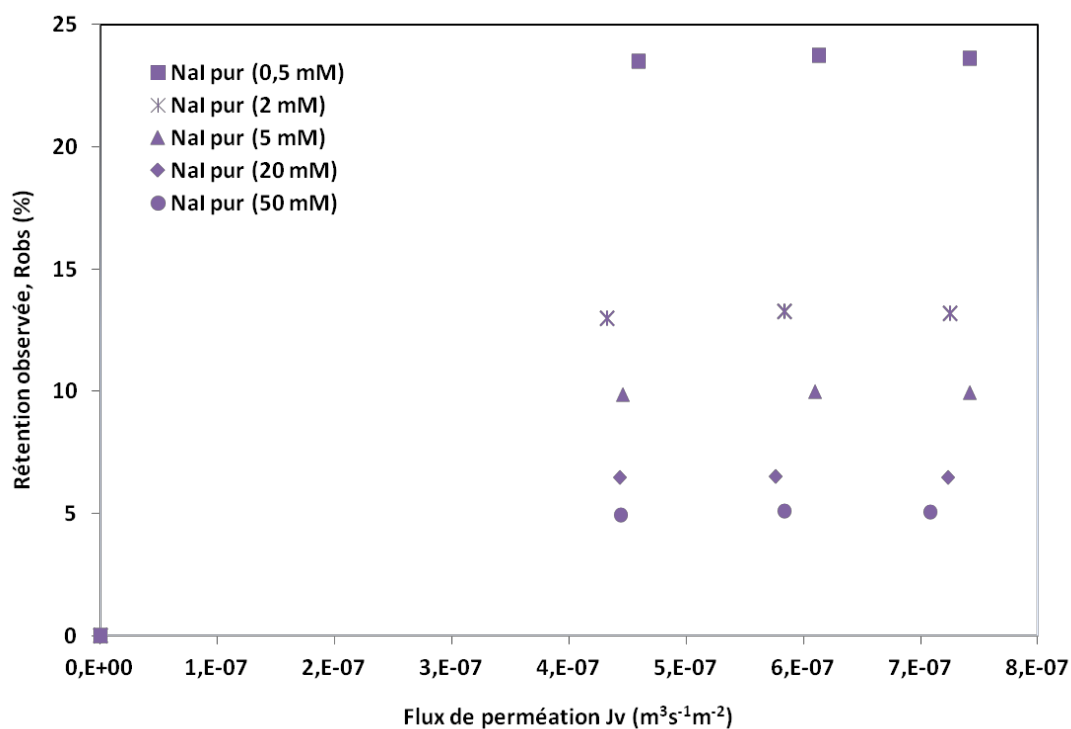
De sorte à étudier le comportement de la membrane bicouche vis-à-vis de sels mono et divalents, nous avons choisi de réaliser des tests de filtration de solutions de sels purs à différentes concentrations. Nous avons choisi de travailler avec des solutions contenant des ions  $I^-$ ,  $F^-$  et  $SO_4^{2-}$ . Le choix de l'ion  $I^-$  est lié au fait que cet ion possède l'énergie d'hydratation la plus faible dans la famille des halogénures alors que le  $F^-$  possède la plus élevée (Tableau 5-3). Compte tenu des observations faites précédemment la comparaison des rétentions obtenues avec ces deux ions semblait intéressante.

L'étude de l'influence de la concentration en anions a été menée sur des solutions salines de NaI, NaF et  $Na_2SO_4$  à différentes concentrations et pour une gamme de pressions allant de 5 à 12 bar. Les valeurs des concentrations étudiées pour les solutions contenant des sels monovalents sont de 0,5 ; 2 ; 5 ; 20 et 50 mM et celles contenant les ions sulfates sont égales à 0,25 ; 1 ; 2,5 ; 10 et 25 mM. Ainsi pour chaque sel, les différentes concentrations en ion commun ( $Na^+$ ) sont égales à 0,5 ; 2 ; 5 ; 20 et 50 mM.

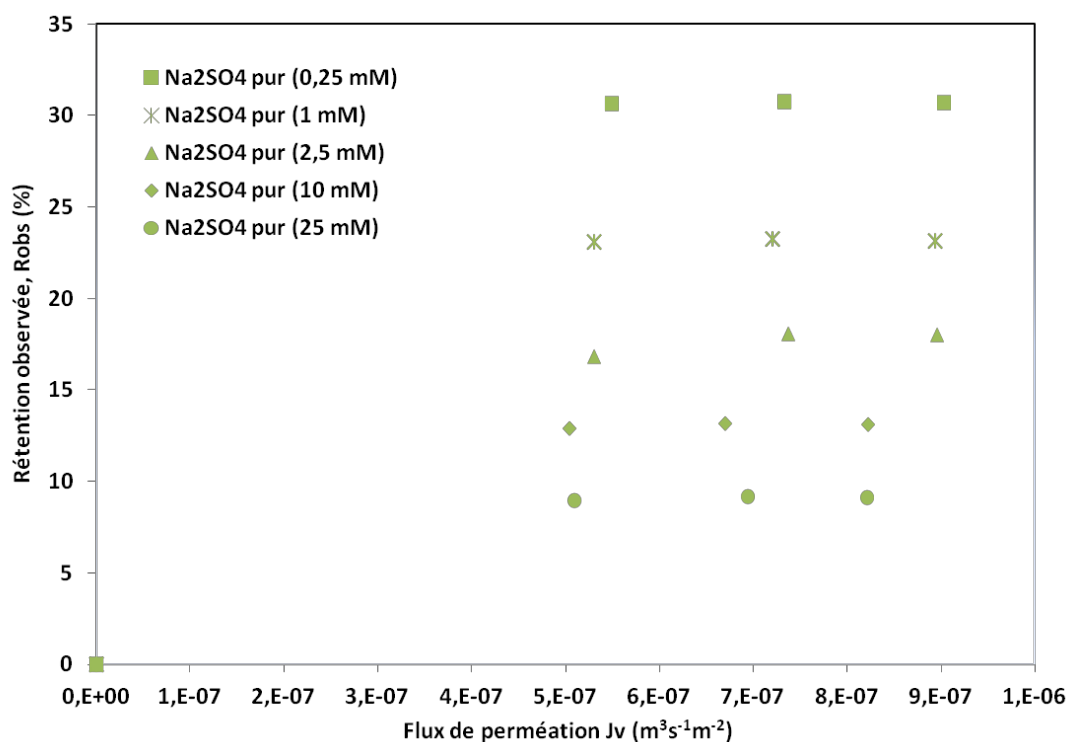
Les figures 5-4, 5-5 illustrent l'évolution de la rétention des ions  $I^-$  et  $SO_4^{2-}$  en fonction du flux de perméation obtenue à une température de 25 °C.

L'observation du graphique 5-4 montre une diminution de la rétention maximale de l'ion monovalent  $I^-$  de 24 % à 5 % lorsque la concentration augmente de 0,5 à 50 mM (Tableau 5-4). Nous observons également que le flux de perméation reste constant pour les différentes concentrations, ce qui signifie que l'état de surface de la membrane n'a pas évolué au cours des tests de filtration.

De même pour l'ion  $F^-$ , nous avons observé une diminution de la rétention de 19 % à 5 % lorsque la concentration augmente de 0,5 à 50 mM (Tableau 5-4). Pour l'ion divalent  $SO_4^{2-}$ , nous avons observé une diminution de la rétention de 31 % à 9 % lorsque la concentration augmente de 0,25 à 25 mM ((Figure 5-5) et (Tableau 5-4)). De plus, quelque soit la concentration du sel le flux de perméation reste stable en présence de  $F^-$  et de  $SO_4^{2-}$ .



**Figure 5-4 :** Evolution du taux de rétention de NaI (0,5, 2, 5, 20, 50 mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.



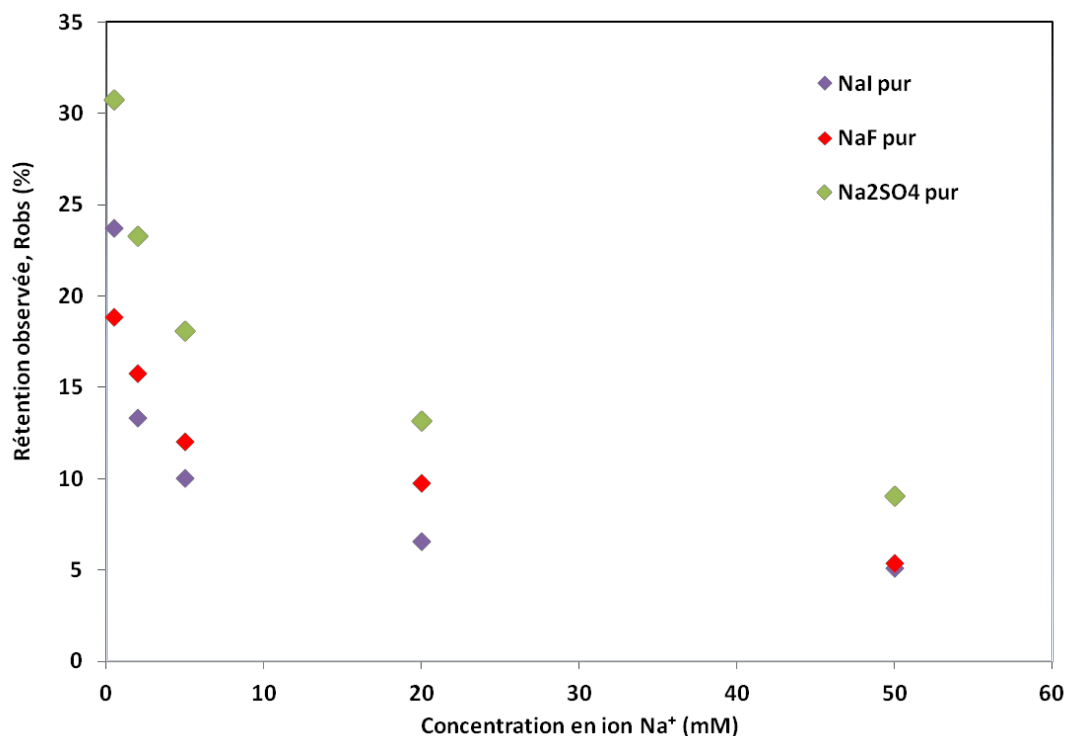
**Figure 5-5 :** Evolution du taux de rétention de  $Na_2SO_4$  (0,25 ; 1 ; 2,5 ; 10 ; 25 mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

**Tableau 5-4 :** Valeurs des taux de rétention maximums des solutions de NaI, NaF et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour plusieurs concentrations à une pression de 10 bar. (R<sub>max</sub> : Taux de rétention maximal)

Concentrations en ion commun Na <sup>+</sup> (mM)	R <sub>max</sub> (%) <b>NaI</b>	R <sub>max</sub> (%) <b>NaF</b>	R <sub>max</sub> (%) <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
0,5	24	19	31
2	13	16	23
5	10	12	18
20	7	10	13
50	5	5	9

La figure 5-6 montre l'évolution de la rétention des différents sels étudiés NaI, NaF et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à une pression de 10 bar en fonction de la concentration en ion Na<sup>+</sup>.

On note que celle-ci varie de la même façon quelque soit la nature du contre ion. Elle diminue quand la concentration en Na<sup>+</sup> augmente. Pour des concentrations en Na<sup>+</sup> inférieures à 5 mM, quelque soit la nature du sel, la rétention diminue rapidement de 30 à 10 %. Par contre pour une concentration supérieure à 5 mM, la rétention évolue lentement de 10 à 5 %. D'autre part, la rétention du sel divalent Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est plus élevée que celles des sels monovalents NaI et NaF.



**Figure 5-6 :** Effet de la concentration sur la rétention maximale des sels NaI, NaF et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (donnée à une pression de 10 bar) en fonction de la concentration en ion  $\text{Na}^+$ .

Certains auteurs [19,20] ont attribués la diminution de la rétention observée lors l'augmentation de la concentration en sel à un effet d'écrantage des charges de la membrane. Ce phénomène d'écrantage correspond physiquement à une diminution de l'épaisseur de la double couche électrique et donc des forces de répulsions électrostatiques, et se traduit par une augmentation du champ électrostatique formé par les contre ions ( $\text{Na}^+$ ) se trouvant à la surface de la membrane. Ceci a pour effet de neutraliser les charges négatives et de réduire la rétention des co-ions. Ce phénomène s'intensifie quand la concentration en  $\text{Na}^+$  augmente.

D'autre part, la diminution de la rétention des différents sels (NaI, NaF et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a été étudiée en utilisant le modèle PTM (Pore Transport Model) amélioré lors d'études antérieures [3,10,11,12,15,16,21]. Ce modèle stipule que le transfert d'un soluté ionique dans le milieu poreux est dû à la convection, la diffusion et l'électromigration (équation étendue de Nernst-Planck). Les conditions aux limites à chaque interface solution libre / solution dans le pore de part et d'autre de la couche active traduisent l'égalité des potentiels électrochimiques généralisés de chaque soluté. Cet équilibre à l'interface est décrit dans la littérature comme la conséquence de trois effets : les effets stériques, électrostatiques et diélectriques.

L'incidence des seuls effets stériques (à partir du rayon de pore moyen  $r_p$  de la membrane déterminé sur la base du modèle PTM simplifié) conduit à des valeurs de rétention inférieures à 2 % pour les sels monovalents et inférieures à 4 % pour le sel divalent. Ces valeurs de rétentions théoriques, qui sont inférieures à celles obtenues expérimentalement, semblent indiquer que les seuls effets stériques ne sont pas majoritairement responsables de la rétention des sels au niveau de la membrane.

Concernant l'influence de la charge électrique de surface dans le pore sur les rétentions observées, celle-ci ne semble avoir d'influence que pour des valeurs de concentrations inférieures ou égales à  $2 \times |X_d|$ , quel que soit le sel étudié. Plus la concentration en sel est faible plus l'effet de charge paraît élevé. Pour des concentrations plus importantes, l'influence de la densité de charge sur la rétention diminue très rapidement (écrantage des charges). Une interprétation de ces données est que les seuls effets électriques ne peuvent pas expliquer cette diminution de la rétention.

D'autre part, l'étude des effets diélectriques sur la rétention des différents sels en fonction de leur concentration a montré que ces effets modifiaient le taux de rétention indépendamment de la concentration en sels dans la solution.

En résumé, à la vue des résultats obtenus avec le modèle, la diminution du taux de rétention observé expérimentalement pour les différents sels peut être attribuée, à la fois aux effets électriques et diélectriques, comme l'a déjà montré Sébastien Déon dans ses travaux de thèse <sup>[20]</sup>. Pour mieux comprendre les mécanismes régissant ces phénomènes, une étude complémentaire sur la rétention de solutions salines binaires serait nécessaire.

#### **4.2. Etude de la rétention de mélanges (sels + VB12)**

Le comportement des membranes chargées vis-à-vis d'un ion particulier peut être sensiblement affecté par la présence d'une molécule organique dans la solution d'alimentation. De ce fait, des expériences de filtration ont été menées sur des solutions modèles contenant un sel et un composé organique neutre, ceci à différentes concentrations en sel. Ces mélanges ont été élaborés à partir de différentes solutions initiales à base d'Iodure de sodium NaI, de fluorure de sodium NaF et de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contenant chacune de la vitamine B12 à la concentration de  $7,9 \times 10^{-3}$  mM.

L'influence de la concentration des sels sur la rétention du soluté organique (VB12) a été étudiée. Pour réaliser ces expérimentations, une série d'essais de filtration de mélanges de

solutions salines de NaI, NaF (0,5 ; 2 ; 5 ; 20 ; 50 mM) et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,25 ; 1 ; 2,5 ; 10 ; 25 mM) en présence de VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$  mM) à différentes pressions (5 à 12 bar) a été effectuée. Le tableau 5-6 présente les résultats obtenus lors des essais de filtration conduits en présence de la membrane MFI bicouche. Les essais ont été réalisés dans l'ordre de la numérotation affichée dans le tableau ci-dessous.



**Tableau 5-5 :** Série d'essais de filtration conduits sur la membrane bicoucheb **MFI**. (Gris clair : filtration de la vitamine B12 ; gris foncé : série de filtration des sels purs)

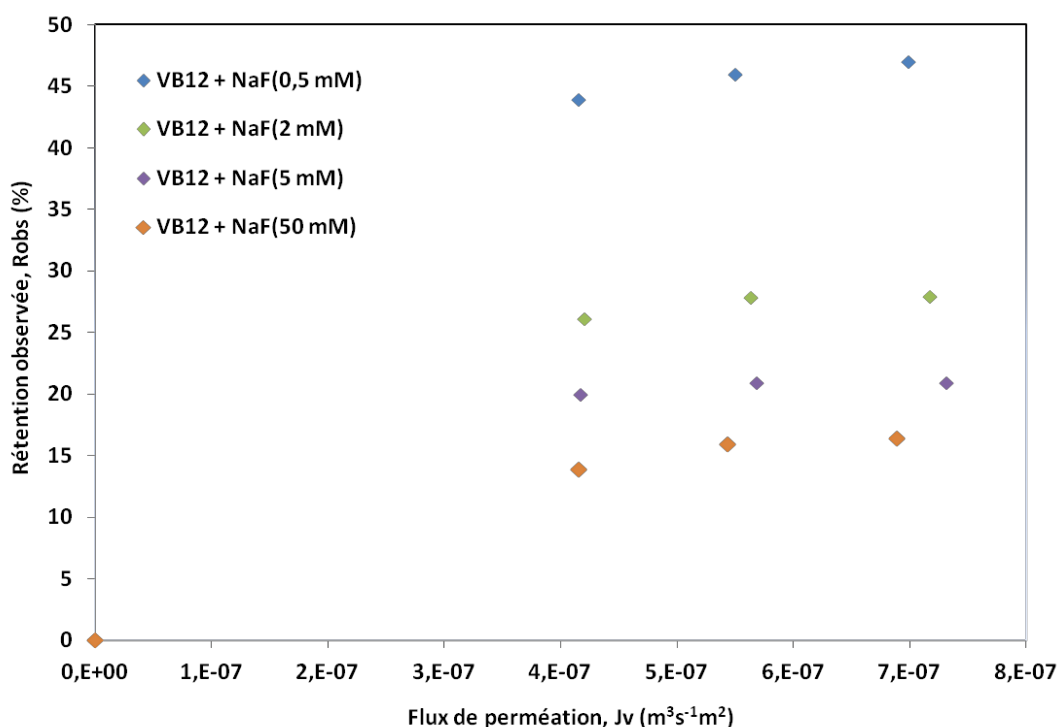
Numéros des essais	Solutions	Rétention maximale (%)	
		Vitamine B12	sels
1	VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$ mM)	50	-
2	VB12+NaF(0,5 mM)	47	20
3	VB12+NaF(50 mM)	16	6
4-7	Série de NaF (0,5 ; 5 ; 20 ; 50 mM)	-	Tableau 5-5
8	VB12+NaF(5 mM)	21	11
9	VB12+NaF(20 mM)	19	9
10	VB12+NaF(2 mM)	28	15
11	VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$ mM)	35	-
12	NaF (2 mM)	-	Tableau 5-5
13	VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$ mM)	36	-
14-18	Série de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,25 ; 1 ; 2,5 ; 10 ; 25 mM)	-	Tableau 5-5
19	VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$ mM)	20	-
20	VB12+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,25 mM)	14	31
21	VB12+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (1 mM)	12	24
22	VB12+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (2,5 mM)	11	19
23	VB12+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (10 mM)	6	14
24	VB12+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (25 mM)	3	10
25	VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$ mM)	16	-
26	VB12+NaI (0,5 mM)	12	25
27	VB12+NaI (5 mM)	10	11
28,29	Série de NaI (0,5 ; 5 mM)	-	Tableau 5-5
30	VB12+NaI (2 mM)	11	13
31	VB12+NaI (20 mM)	6	6
32	VB12+NaI (50 mM)	5	4
33-35	Série de NaI (2 ; 20 ; 50)	-	Tableau 5-5
36	VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$ mM)	15	-

#### 4.2.1. Etude de l'influence de la concentration des différents sels sur la rétention de la vitamine B12

Les figures 5-7, 5-8 et 5-9 illustrent l'évolution du taux de rétention de VB12 avant et après le mélange avec des différents sels NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaI, en fonction du flux de perméation à 25 °C.

D'après les résultats présentés dans le tableau 5-5, le premier essai de filtration conduit en présence de vitamine B12 (Essai 1) à conduit à un taux de rétention maximal de 50 %. Ensuite, la filtration de solutions contenant un mélange VB12/NaF à différentes concentrations en NaF (Essais : 2, 3, 8, 9 et 10) ainsi que les essais de filtration en présence de NaF seul à différentes concentrations (Essais : 4, 5, 6, 7 et 12) ont été conduits.

La figure 5-7 montre l'évolution du taux de rétention de la VB12 en présence de NaF, et ceci en fonction du flux de perméation à 25 °C. Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration en NaF provoque une diminution de la rétention maximale de la vitamine B12 de 47 % à 16 % (Tableau 5-7).



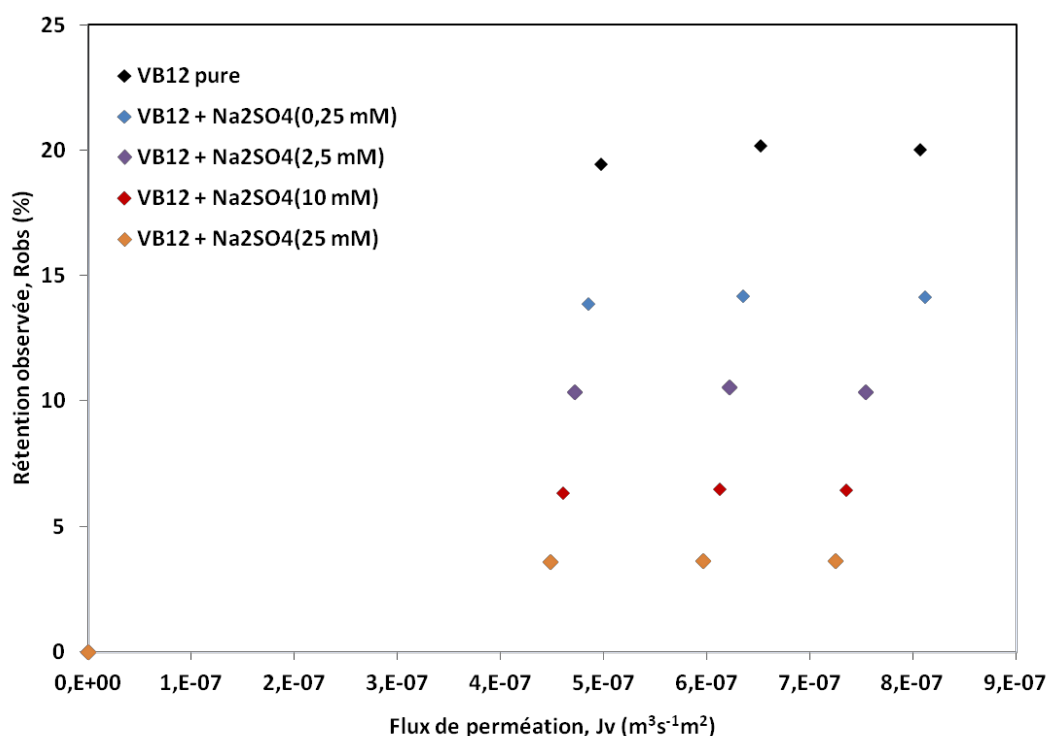
**Figure 5-7 :** Rétentions expérimentales de la VB12 en solution en mélange avec le NaF à différentes concentrations (0,5 ; 2 ; 5 ; 20 ; 50 mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

Ensuite, nous avons de nouveau réalisé un test de filtration de la vitamine B12 pure (Essai 11 et 13). Nous avons constaté une diminution de la rétention de la vitamine B12 pure, passant de 50 % à 35 % (Tableau 5-5). Ce changement ne peut pas s'expliquer par un

changement de la porosité de la membrane **MFI/MFI** pour des raisons évidentes. Dans un même temps, nous observons une diminution de la perméabilité hydraulique de la membrane de  $8,24 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$  à  $7,11 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ . Les performances de cette membrane ont évolués dans un sens qui peut certainement s'expliquer par le développement d'un biofilm à la surface de la couche externe de **MFI**.

Des essais de filtration de solutions de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pures à différentes concentrations (Essais : 14 à 18) ont été réalisés. Après ces essais, nous avons encore constaté une diminution de la rétention de la vitamine B12 de 35 % (Essai 11 et 13) à 20 % (Essai 19) avec toujours une diminution des performances de la membrane bicouche **MFI** (Tableau 5-5). Lors de ces essais, la perméabilité hydraulique de la membrane bicouche a encore diminué, elle est passée de  $7,11 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$  à  $5,54 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ .

Suite à cela, nous avons réalisé une série de tests de filtration de mélanges VB12/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Essais : 20 à 24) (Tableau 5-5). Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration en sel provoque une diminution de la rétention de vitamine B12 de 14 % à 3 % (Figure 5-8) et (Tableau 5-6).



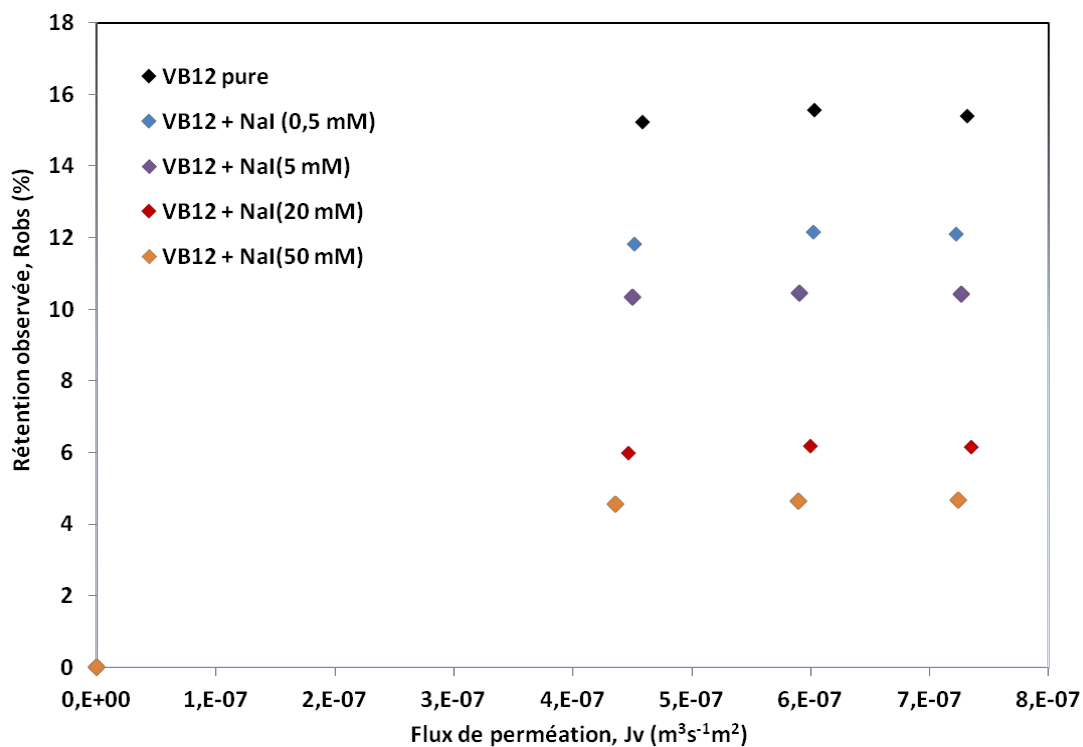
**Figure 5-8 :** Rétentions expérimentales de la VB12 pure en solution ( $7,9 \times 10^{-3} \text{ mM}$ ) ou en mélange avec du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations (0,25 ; 1 ; 2,5 ; 10 ; 25 mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

Un test de filtration de la vitamine B12 pure (Essai : 25) a été réalisé après les tests en présence de mélanges de VB12/  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Tableau 5-5). De même, nous avons observé une

diminution de la rétention maximale de la vitamine B12 de 20 % à 16 %. La chute de perméabilité hydraulique entre ces deux tests de filtration a conduit à des valeurs allant de  $5,54 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$  à  $5,06 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ .

Suite à cela, une dernière série d'essais de filtration de mélanges de VB12/NaI (Essais : 26, 27 et 30 à 32) et de NaI pur (Essais : 28, 29 et 33 à 35) ont été réalisés à différentes concentrations en NaI (Tableau 5-5). Les résultats montrent encore que l'augmentation de la concentration en NaI provoque une diminution de la rétention de vitamine B12 de 12 % à 5 % (Figure 5-9) et (Tableau 5-6).

Enfin, la filtration de la vitamine B12 pure (Essai : 36) a été conduite. Nous avons observé que la rétention maximale de la VB12 se stabilise à une valeur égale à 15 %.

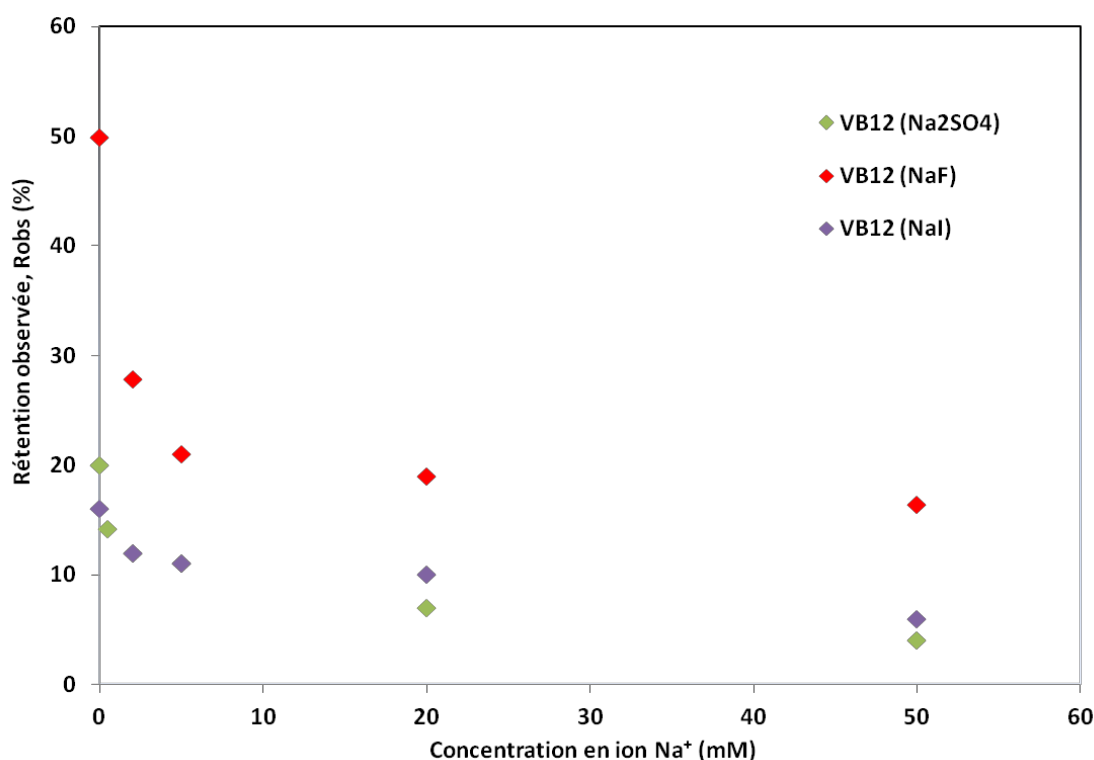


**Figure 5-9 :** Rétentions expérimentales de la VB12 pure en solution ( $7,9 \times 10^{-3} \text{ mM}$ ) ou en mélange avec du NaI à différentes concentrations (0,5 ; 2 ; 5 ; 20 ; 50 mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

Quelle que soit la nature du sel présent en solution avec la VB12, les résultats expérimentaux montrent que l'augmentation de la concentration en sel provoque une diminution importante de la rétention de la VB12 ((Figure 5-10) et (Tableau 5-6)) pour des concentrations en sels inférieures à 5 mM et une diminution plus modérée pour des concentrations supérieures à 5 mM.

Dans les travaux de Luo et al. [22] réalisés en présence de membranes polymères mises en présence de solutions fortement concentrées en glucose et en NaCl, la diminution de la rétention du glucose a été attribuée à la fois à l'augmentation du diamètre de pore de la membrane polymère (qui est provoquée par le gonflement de celle-ci [23,24,25,26,27]) et à la déshydratation partielle des molécules de glucose qui entraîne une diminution de sa taille effective [23,24,28,29]. Ces différents phénomènes sont observés quand la membrane est mise en présence de sels.

Concernant les membranes zéolithiques de type **MFI**, le phénomène de gonflement est peut probable, voire impossible compte tenu de la structure cristalline figée de ces matériaux. La diminution de rétention de la VB12 est par conséquent probablement liée à la déshydratation de cette molécule organique.



**Figure 5-10 :** Effet de la concentration en sels NaI, NaF et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur la rétention maximale de la vitamine B12 donnée à une pression de 10 bar.

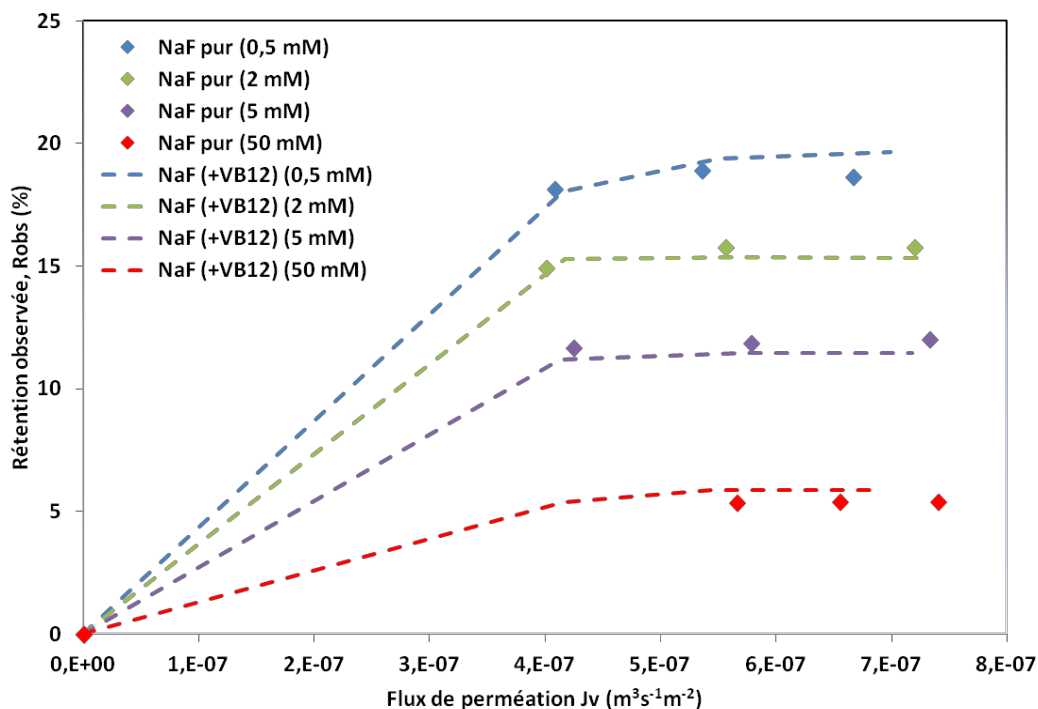
**Tableau 5-6 :** Valeurs des taux des rétentions maximales de VB12 dans des solutions des sels NaI, NaF et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour plusieurs concentrations à une pression de 10 bar.

Concentration en ion commun Na <sup>+</sup> (mM)	R <sub>max</sub> (%) VB12 (NaI)	R <sub>max</sub> (%) VB12 (NaF)	R <sub>max</sub> (%) VB12 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
0,5	12	47	14
2	11	28	12
5	10	21	11
20	6	19	6
50	5	16	3

#### **4.2.2. Etude de l'influence de la vitamine B12 sur la rétention des sels avant et après mélanges**

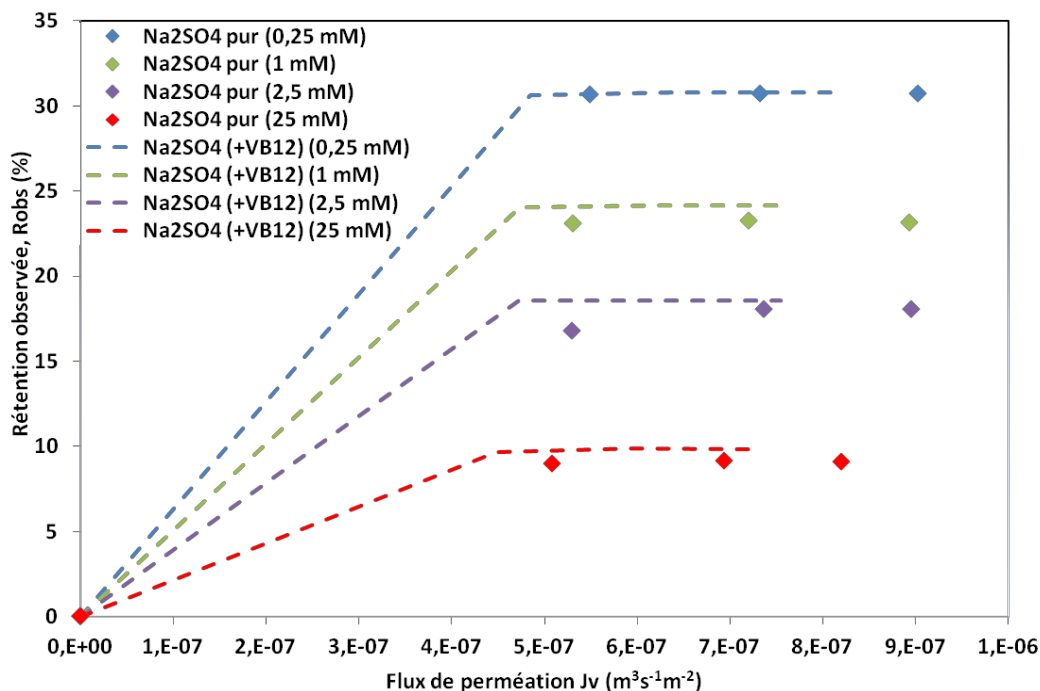
Les figures 5-11, 5-12 et 5-13 illustrent l'évolution du taux de rétention des différents sels NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaI en présence ou en absence de VB12, représentés en fonction du flux de perméation pour une température de 25 °C.

Les résultats montrent que les rétentions de NaF en présence ou en absence de VB12 restent constantes pour une concentration en sel donnée (Figure 5-11).

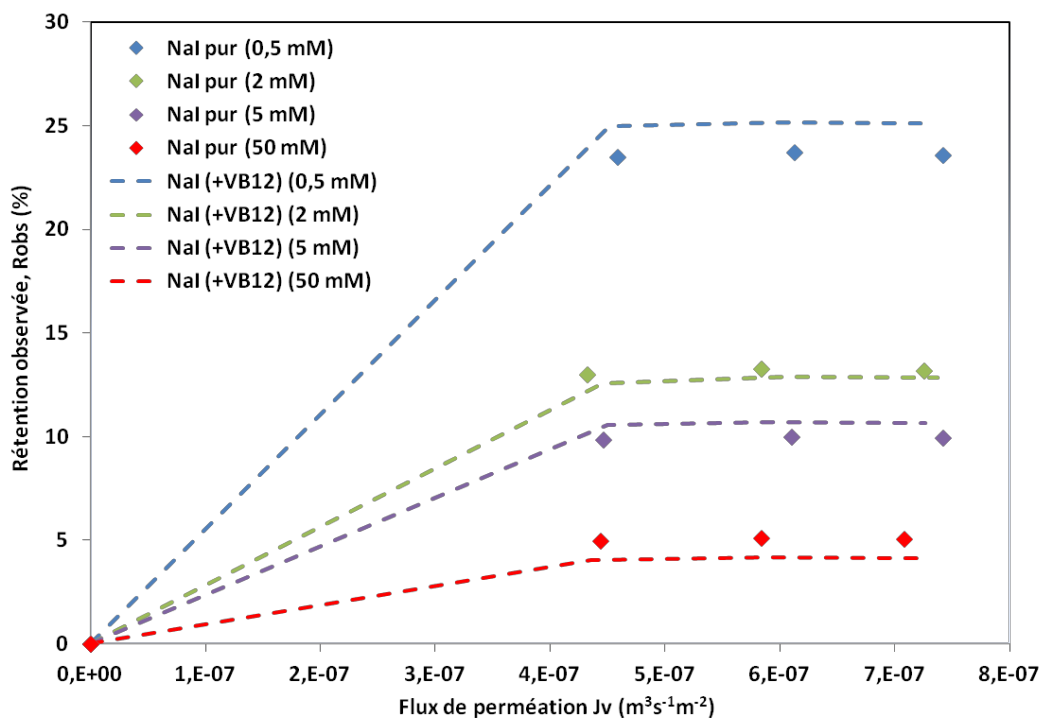


**Figure 5-11 :** Rétentions expérimentales de NaF à différentes concentrations (0,5 ; 2 ; 5 ; 20 ; 50 mM) en présence ou en absence de VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$  mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

D'après les figures 5-12 et 5-13, nous avons observé les mêmes résultats pour les autres sels. Les rétentions de  $Na_2SO_4$  et NaI en présence ou en absence de VB12 restent constantes pour une concentration en sel donnée.



**Figure 5-12 :** Rétentions expérimentales de  $Na_2SO_4$  à différentes concentrations (0,25 ; 1 ; 2,5 ; 10 ; 25 mM) en présence ou en absence de VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$  mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.



**Figure 5-13 :** Rétentions expérimentales de NaI à différentes concentrations (0,5 ; 2 ; 5 ; 20 ; 50 mM) en présence ou en absence de VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$  mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

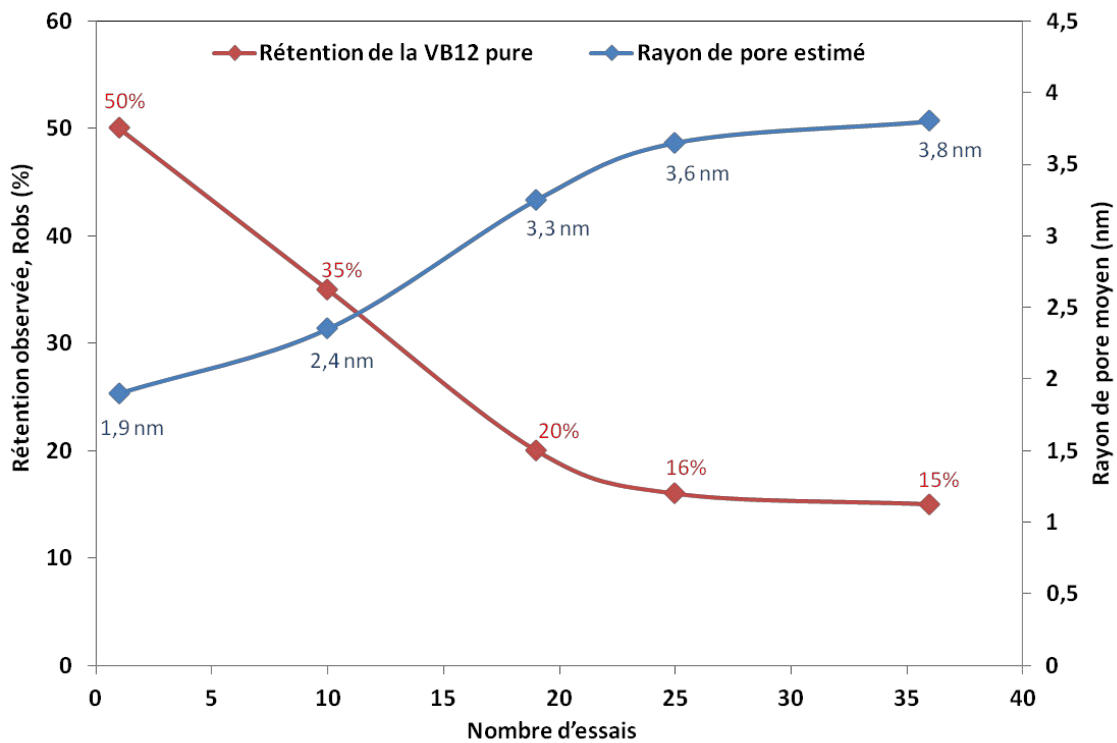
Ce résultat peut s'expliquer par le fait que, dans chaque cas étudié, la concentration en sel est nettement supérieure à celle de la VB12 (plus de 60 fois pour la concentration en sel la plus faible).

Si l'on s'intéresse à l'évolution de la rétention de la VB12 pure lors des différents tests effectués tout au long de l'utilisation de la membrane, on s'aperçoit qu'elle chute progressivement passant de 50 % lors du premier test (Essai 1) à 15 % lors du dernier (Essai 36) ((Tableau 5-5) et (Figure 5-14)). A ce stade de notre étude, nous supposons que cette diminution de la rétention de la VB12 soit liée à la formation d'un biofilm à la surface de la couche de MFI. A ce jour, cette hypothèse est en cours de vérification.

L'évolution des propriétés de la membrane (diminution de la perméabilité hydraulique et de la rétention de la vitamine B12 pure) qui induit l'hypothèse de formation d'un biofilm, nous a conduit à estimer le rayon de pore de la membrane via l'approche de Nernst-Planck simplifiée. Une augmentation de rayon de pore moyen de la membrane de 1,9 à 3,8 nm (Figure 5-14) est observée. Dans le cas des membranes zéolithiques, il n'est pas concevable que le diamètre moyen de pore puisse évoluer au cours des tests de filtration. L'hypothèse concernant la formation d'un biofilm à l'intérieur de la membrane semble être raisonnablement la bonne.



Des résultats similaires ont été obtenus dans le cadre de la thèse de Sébastien Déon, lors de l'utilisation d'une membrane organique de nanofiltration [20]. Lors des essais de filtration, il a été observé une diminution de la perméabilité hydraulique ainsi qu'une diminution du taux de rétention du glucose, molécule neutre utilisée pour la détermination du rayon de pore moyen via le même moyen que dans ce travail. Comme dans notre cas l'hypothèse du développement d'un biofilm à l'intérieur de la membrane a été avancée pour expliquer la diminution du taux de rétention du glucose.



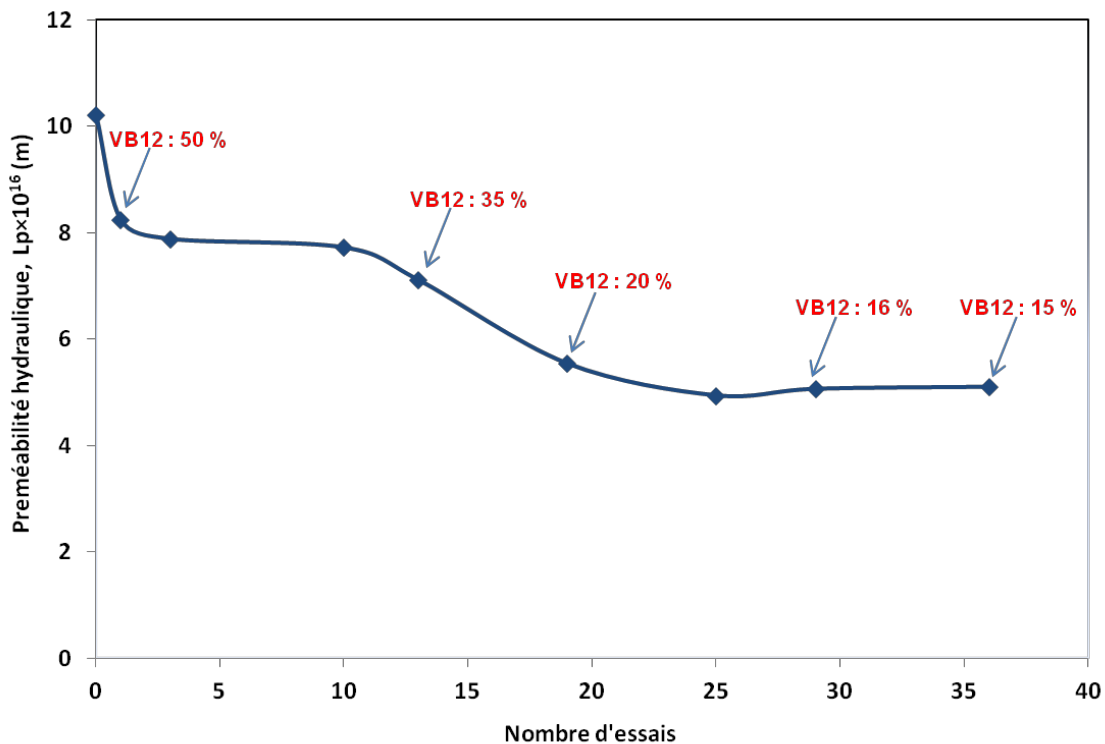
**Figure 5-14 :** Evolution de la rétention de la VB12 en fonction du nombre d'essais de filtration rapportée à une évolution hypothétique du rayon de pore moyen de la membrane bicouche **MFI**.

### **4.3. Evolution de la perméabilité hydraulique de la membrane bicouche MFI**

La membrane bicouche MFI a été étudiée pendant plusieurs mois, et a été en contact avec différents types de solutés ioniques ou neutres. La perméabilité hydraulique de la membrane a été suivie tout au long des essais de filtration.

La Figure 5-15 présente l'évolution de la perméabilité hydraulique après les différentes filtrations de solutions pures (NaF, NaCl, NaI, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et des solutions de mélanges binaires (NaI/VB12, NaF/VB12 et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/VB12) en fonction du nombre d'essais.

La perméabilité hydraulique de la membrane était initialement de  $1,02 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Une diminution de la perméabilité hydraulique est observée après la filtration de plusieurs solutions pures et de mélanges binaires pour finir à une valeur de  $4,94 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Une des questions qui reste en suspend concerne la possibilité de retrouver, après un lavage adapté (acide et basique), la perméabilité hydraulique initiale de la membrane. Ces tests seront effectués aussitôt que la membrane bicouche sera revenue du laboratoire de microbiologie.



**Figure 5-15 :** Evolution de la perméabilité hydraulique de la membrane MFI bicouche en fonction du nombre d'essais après les mesures de rétention de différentes solutions pures et binaires (eau pure, 25°C, pression transmembranaire variant de 3 à 15 bar, débit de  $700 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

## 5. Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre concernait l'étude des performances de filtration de membranes inorganiques zéolithiques. Il a permis d'étudier plusieurs aspects liés aux performances et à la sélectivité des membranes zéolithiques mono et bicouche de type MFI.

Tout d'abord, l'influence de différents paramètres (nature et concentration en solutés ionique) sur les performances de la membrane (taux de rétention et perméabilité hydraulique) a été étudiée.

Selon le type (sels purs ou mélange sels avec molécule neutre) et la nature (sels divalents ou monovalents) des solutés, les interactions solutés-solution-membranes ne sont pas identiques.

Il a également été montré que l'ajout d'une couche de MFI conduit à une augmentation de la rétention de la vitamine B12 de 10 % à 50 %. L'ajout d'une couche de filtration supplémentaire augmente de façon significative la rétention de solutés ioniques mais conduit à une diminution des performances hydrauliques de la membrane (diminution de la perméabilité hydraulique).

La rétention de sels purs à différentes concentrations a été étudiée sur la membrane bicouche. L'augmentation de la concentration s'accompagne d'une diminution de la rétention des sels. Dans les conditions opératoires mises en jeu lors des tests de filtration, cette évolution a été attribuée essentiellement aux effets électriques et diélectriques pouvant exister entre les sels et la membrane.

En présence de mélanges de solutés (sel mono ou divalent en présence de la vitamine B12), l'augmentation de la concentration en sel provoque une diminution de la rétention de la VB12. Cette diminution est probablement associée à la déshydratation partielle de la molécule de VB12.

La rétention maximale de la VB12 pure chute progressivement de 50 % à 15 % tout au long des tests de filtration réalisés sur la membrane bicouche MFI. La formation d'un biofilm à l'intérieur de la membrane zéolithique pourrait expliquer la diminution du taux de rétention de la VB12 et de la perméabilité hydraulique.

Bien qu'elles présentent d'une porosité supérieure à celle des membranes de nanofiltration classiques (0,5-2 nm pour les membranes polymères), les membranes de type MFI (mono et bicouche) synthétisées dans le cadre de cette étude disposent de caractéristiques intéressantes car elles présentent des comportements particuliers vis-à-vis des sels mono et divalents. Dans le cas de ces membranes, seule la porosité intercristalline assure le passage du solvant et des solutés. Des recherches supplémentaires sont encore nécessaires pour améliorer la performance et la sélectivité de ce type de membrane.

## Références bibliographiques

- [1] J. Bikaï, L. Limousy, P. Dutournié, L. Josien, W. Blél, *Comptes Rendus Chimie*, 18, **2015**, 56-62.
- [2] F. Salles, Hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi-échelle, détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, **2006**.
- [3] S. Déon, P. Dutournié, L. Limousy, P. Bourseau, *Separation and Purification Technology*, 69, **2009**, 225-233.
- [4] R.W. Bowen, A. Wahab Mohammad, N. Hilal, *Journal of Membrane Science*, 126, **1997**, 91-105.
- [5] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, P.M. Williams, *American Institute of Chemical Engineers*, 48, **2002**, 760-773.
- [6] E. Chevereau, Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un matériau membranaire à structure contrôlée : Etude expérimentale de la sélectivité, thèse à l'Université de Bretagne sud, **2011**.
- [7] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, P.M. Williams, *American Institute of Chemical Engineers*, 48, **2002**, 760-773.
- [8] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, R. Salut, *Desalination*, 315, **2013**, 37-45.
- [9] S. Déon, P. Dutournié, L. Limousy, P. Bourseau, P. Fievet, *International Journal of Membrane Science and Technology*, 1, **2014**, 1-8.
- [10] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, *Chemical Engineering Science*, 66, **2011**, 2823-2832.
- [11] A. Escoda, S. Déon, P. Fievet, *Journal of Membrane Science*, 378, **2011**, 214-223.
- [12] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, P. Dutournié, P. Bourseau, *Chemical Engineering Journal* 189-190, **2012**, 24-31.
- [13] A. Efligenir, P. Fievet, S. Déon, R. Salut, *Journal of Membrane Science*, 477, **2015**, 172-182.
- [14] P. Dutournié, L. Limousy, W. Blél, S. Déon, P. Fievet, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, **2014**, 8221-8227.
- [15] P. Dutournié, A. Said, T.J. Daou, J. Bikaï, L. Limousy, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, **2015**, 1-7.
- [16] A. Said, T.J. Daou, L. Limousy, J. Bikaï, J. Halawani, J. Toufaily, T. Hamieh, P. Dutournié, *Materials express*, 5, **2015**, 451-456.

- [17] A. Szymczyk, P. Fievet, *Journal of Membrane Science*, 252, **2005**, 77-88.
- [18] Y.I. Dirir, Y. Hanafi, A. Ghoufi, Anthony Szymczyk, *Langmuir*, 31, **2015**, 451–457.
- [19] A. Abidi, N. Gherraf, S. Ladjel, M. Rabiller-Baudry, T. Bouchami, *Arabian Journal of Chemistry*, 154, **2011**, 1-8.
- [20] S. Déon, Transfert d'espèces ioniques dans les membranes de nanofiltration : étude expérimentale et modélisation de la sélectivité, thèse à l'Université de Lorient, **2007**.
- [21] A. Efligenir, S. Déon, P. Fievet, C. Druart, N. Morin-Crini, G. Crini, *Chemical Engineering Journal*, 258, **2014**, 309–319.
- [22] J. Luo, Y. Wan, *Journal of Membrane Science*, 372, **2011**, 145–153.
- [23] G. Bargeman, J.B. Westerink, O. Guerra Miguez, M. Wessling, *Separation and Purification Technology*, 134, **2014**, 46–57.
- [24] A.W. Mohammad, R. Kadir Basha, C.P. Leo, *Journal of Food Engineering*, 97, **2010**, 510–518.
- [25] M. Nilsson, G. Tragardh, K. Ostergren, *Journal of Membrane Science*, 312, **2008**, 97–106.
- [26] G. Bargeman, J.M. Vollenbroek, J. Straatsma, C.G.P.H. Schroen, R.M. Boom, *Journal of Membrane Science*, 247, **2005**, 11–20.
- [27] A. Escoda, P. Fievet, S. Lakard, A. Szymczyk, S. Déon, *Journal of Membrane Science*, 347, **2010**, 174–182.
- [28] S. Bouranene, A. Szymczyk, P. Fievet, A. Vidonne, *Journal of Membrane Science*, 290, **2007**, 216–221.
- [29] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, J. Pagetti, *Journal of Membrane Science*, 208, **2002**, 315–329.

## Conclusion générale et Perspectives

---



Le présent travail porte sur l'élaboration de matériaux zéolithiques pour la filtration membranaire. La technique de séparation membranaire est connue depuis un certain temps mais son développement reste récent. Depuis les années 70, on retrouve ces techniques principalement dans l'industrie laitière, des boissons, des ovo-produits, des jus de fruits ou du traitement des eaux. Ces procédés consomment relativement peu d'énergie et sont sélectifs. L'objectif de ce travail s'inscrit dans la logique d'amélioration des procédés membranaires utilisés pour le traitement des eaux usées. Des films zéolithiques composés d'une ou deux couches de types structuraux identiques ou différents ont ainsi été élaborés sur des substrats en alumine sous forme de tubes ou de quadrilatères plats. Les supports macroporeux tubulaires en alumine utilisés sont qualifiés pour les applications de filtration membranaire. Des essais préliminaires de filtration sur les membranes de filtration tubulaires possédant une ou deux couches de zéolithes de type structural **MFI** ont été réalisés.

Dans un premier temps, les travaux de la thèse de Natacha Lauridant et d'Elodie Chevereau, qui portaient respectivement sur « l'élaboration de films mono ou bicouche de zéolithes de différent types structuraux sur des supports en aluminium » et sur « l'élaboration de membranes inorganiques mordenite/alumine en vue d'une utilisation en nanofiltration ou ultrafiltration à bas-seuil de coupure », ont permis de dégager des pistes de recherche intéressantes permettant ainsi de définir un sujet original pour cette thèse <sup>[1,2]</sup>.

Un premier axe de recherche avait pour objectif d'élaborer des membranes de nanofiltration formées d'une mono ou d'une bicouche de zéolithe de type structural : **MFI**, **FAU** et **MOR** déposée sur des substrats macroporeux en alumine (tube ou substrat plat). Lors de cette étape de synthèse, la priorité concerne la formation de membranes/films zéolithiques continus, sans fissure ainsi que l'étude de leurs propriétés structurales, texturales et de surface.

Un protocole général de synthèse en trois étapes a permis l'élaboration de films zéolithiques bicouche sur des plaques d'alumine alpha. La première couche de zéolithe a été directement formée sur les substrats dans le cas de la zéolithe ZSM-5 grâce à un traitement hydrothermal alors que la formation d'une première couche de zéolithe de type **FAU** a nécessité une inversion de la charge de surface des plaques en alumine à l'aide d'un polymère cationique. Ces matériaux sont ensuiteensemencés par des nanocristaux de faujasite chargés négativement. La première couche de zéolithe de type structural **FAU** (NaY), est enfin obtenue par croissance secondaire des germes déposés. Toutes les secondes couches de zéolithes de types structuraux **MFI** (ZSM-5) et **FAU** (EMC-1) sont formées par la même méthode d'ensemencement et



croissance secondaire décrite pour le dépôt de la première couche de faujasite <sup>[3]</sup>. Le choix de synthétiser ces films zéolithiques sur des plaques en alumine alpha a fait partie d'une stratégie permettant de faciliter la caractérisation de ces matériaux, notamment pour les caractérisations structurales, texturales ainsi pour les propriétés de surface de ces films/membranes zéolithiques. La diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage ont permis de déterminer la pureté, la cristallinité et l'homogénéité des films zéolithiques. Des films composés de deux couches zéolithiques hautement cristallisées avec une épaisseur variant entre 11 et 18  $\mu\text{m}$  ont été obtenus. La manométrie d'adsorption d'azote a montré que la porosité des films mono et bicouche est entièrement accessible. Le rapport molaire Si/Al de ces films a été déterminé par affinement des paramètres de maille. Pour la membrane bicouche ZSM-5/ZSM-5, le rapport Si/Al est respectivement égal à 185 et 305 pour les films mono et bicouche. Pour la bicouche NaY/ZSM-5, le rapport Si/Al est égal à 1,53 pour la couche inférieure (NaY) et à 76 pour la couche supérieure (ZSM-5). Compte tenu de la masse de l'ensemble de la plaque d'alumine alpha, globalement 32,1 mg de zéolithe ZSM-5 ont été déposés sur la plaque de  $\alpha$ -alumine, 16,3 mg de zéolithe ZSM-5 pour la couche inférieure et 15,8 mg pour la couche de zéolithe ZSM-5 supérieure. 2,6 mg de zéolithe EMC-1 ont été déposés sur la couche inférieure composée de la zéolithe ZSM-5 (ZSM-5/EMC-1). 25,1 mg de zéolithe bicouche NaY/ZSM-5 ont été déposés sur la plaque de  $\alpha$ -alumine, 3,6 mg pour la couche de zéolithe inférieure NaY et 21,5 mg pour la couche de zéolithe supérieure ZSM-5 <sup>[3]</sup>.

Des films mono et bicouche de zéolithes ZSM-5 de type structural **MFI** ont été préparés sur des supports asymétriques tubulaires en alumine <sup>[4,5]</sup>, disposant d'une macroporosité. La diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage ont permis de déterminer la pureté, la cristallinité, l'homogénéité et l'épaisseur des films déposés (7 à 15  $\mu\text{m}$ ). Une information primordiale apportée par la manométrie d'adsorption d'azote est que la porosité des films mono et bicouche est entièrement accessible. Le rapport molaire Si/Al des films **MFI** a été déterminé par affinement des paramètres de maille des échantillons non calcinés et s'avère être égal à 185 et 305 pour les films mono et bicouche respectivement. Compte tenu de la masse de l'ensemble du tube de  $\alpha$ -alumine, globalement 1,24 g de zéolithe ZSM-5 ont été déposés sur la surface interne du tube de  $\alpha$ -alumine, 0,52 g de zéolithe ZSM-5 pour la couche inférieure et 0,72 g pour la couche de zéolithe ZSM-5 supérieure. D'après les isothermes de porosimétrie au mercure réalisées sur ces échantillons de membranes, il apparaît que la première couche intérieure du support en alumine (disposant de la porosité la plus faible) a été comblée par les cristaux de zéolithes ZSM-5 de type structural **MFI**. Après le dépôt de la seconde couche de

## *Conclusion générale et Perspectives*

zéolithe ZSM-5 sur la couche inférieure, le volume mésoporeux présent dans la couche inférieure du film ZSM-5 est réduit de 33,5%. Ce résultat a pour conséquence une amélioration de la qualité du film zéolithique (régularité, continuité) [5]. Dans un second temps, une deuxième membrane bicouche **FAU/MFI** a été synthétisée à l'intérieur de tubes en alumine. La diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage ont permis de déterminer la pureté, la cristallinité et l'homogénéité des films zéolithiques. L'épaisseur totale des deux couches de zéolithes est d'une valeur moyenne de 9  $\mu\text{m}$ . La manométrie d'adsorption d'azote a montré que la porosité du film bicouche (**FAU/MFI**) est entièrement accessible. D'après les résultats donnés par affinement des paramètres de maille, le rapport molaire Si/Al de la couche inférieure de la zeolithe NaY avoisine une valeur de 1,5. Le rapport molaire Si/Al de la couche supérieure de ZSM-5 est de 76. Compte tenu de la masse de l'ensemble du tube d'alumine, 96 mg de zéolithe pour la couche inférieure composée de la zéolithe NaY et 538 mg pour la couche supérieure de zéolithe ZSM-5 ont été déposés sur la surface interne du tube de  $\alpha$ -alumina [5].

Suite à l'élaboration et la caractérisation des membranes zéolithiques tubulaires réalisées sur des bouts de tubes en alumine alpha, des membranes zéolithiques tubulaires complètes ont été élaborées, conditionnées puis caractérisées en terme de transfert de matière. Ainsi les performances de filtration de ces membranes ont été testées en présence d'un soluté neutre et de sels purs, puis en présence de mélanges. La perméabilité hydraulique des différentes membranes synthétisées (mono et bicouche), qui caractérise leurs performances hydrauliques, a été déterminée par filtration d'eau déminéralisée. Cette étape dite « de conditionnement » est nécessaire pour parvenir à un état de performance stable de la membrane (état d'équilibre). La perméabilité hydraulique de la membrane mono et bicouche **MFI** diminue rapidement au début de la phase de conditionnement, et finit par se stabiliser au bout de 15 heures de filtration pour atteindre une valeur stable de  $1,08 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$  pour la membrane monocouche et de  $1,02 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$  pour la membrane bicouche [5]. Les performances de filtration et la sélectivité de ces membranes vis-à-vis de différents types de solutés (ioniques, molécule neutre, mélanges) ont été analysées à l'issue de la phase de conditionnement. L'influence de différents paramètres (nature et concentration en solutés ionique) sur les performances de la membrane (taux de rétention et perméabilité hydraulique) a été étudiée. Une augmentation de la rétention de la vitamine B12 de 10 % à 50 % est observée après le dépôt de la deuxième couche de zéolithe de type MFI sur la membrane monocouche MFI [5]. L'ajout de cette couche de filtration supplémentaire conduit à une augmentation significative de la rétention des solutés ioniques, mais induit une diminution des performances hydrauliques de la membrane (diminution de la perméabilité hydraulique). La

## *Conclusion générale et Perspectives*

---

rétenion de sels purs à différentes concentrations a été ensuite étudiée. L'augmentation de la concentration s'accompagne d'une diminution de la rétenion des sels. En présence de mélanges binaires (sel mono ou divalent en présence de vitamine B12), l'augmentation de la concentration en sel provoque une diminution de la rétenion de la molécule de vitamine B12. Une hypothèse est que cette diminution soit liée à une diminution du nombre de molécules d'eau entourant la VB12 (diminution du pouvoir de solvation de l'eau) lorsque la force ionique du milieu augmente. Cette évolution induit par conséquent une diminution de la taille effective de la molécule de VB12. Pour autant, la rétenion des sels reste identique en présence ou en absence de VB12. Bien qu'elles présentent une porosité intercrystalline (1,5-2 nm) dont la taille est supérieure à celle des pores des zéolithes elles mêmes (0,5-0,6 nm), les membranes de type **MFI** (mono et bicouche) synthétisées dans le cadre de cette étude (présence infime de zones non couvertes et/ou de mésoporosité interparticulaires) restent intéressantes car elles présentent des comportements particuliers en matière de sélectivité et de performances.

Les perspectives qui découlent de ces travaux de thèse sont nombreuses. Une interrogation persiste quant à la mésoporosité intergranulaire de la membrane zéolithique. L'intérêt scientifique de ce travail réside dans la maîtrise de la porosité intercrystalline et l'épaisseur de la ou des couche(s) zéolithique(s). En ce qui concerne la synthèse des films/membranes zéolithiques, la croissance de la seconde couche zéolithique reste à optimiser pour réduire le phénomène de co-cristallisation ainsi que la présence de mésoporosité interparticulaire. D'autres films/membranes zéolithiques associant les propriétés antibactériennes et/ou catalytiques aux propriétés de filtration peuvent être envisagés. Les zéolithes aluminosilicates sont particulièrement intéressantes pour les échanges cationiques. En effet, les cations sodium compensant le déficit de charge dû à la présence de l'aluminium dans les zéolithes aluminosilicates peuvent être avantageusement échangés par d'autres cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  ...) pour conférer à la zéolithe des propriétés redox, catalytiques ou antibactériennes.

Le rapport molaire Si/Al de la charpente zéolithique constituant les membranes peut être aussi modifié en contrôlant les paramètres de synthèse, dans le but d'étudier l'effet de l'hydrophilie/l'hydrophobie de surface de ces membranes vis à vis des solutés en solution lors de la filtration. En effet, le caractère hydrophile/hydrophobe des zéolithes est contrôlé par le rapport molaire Si/Al de leurs charpentes minérales. Une zéolithe purement silicique possède un caractère hydrophobe alors que la diminution du rapport Si/Al (substitution d'un ou plusieurs atomes de silicium par un ou plusieurs atomes d'aluminium) augmente progressivement le caractère hydrophile.

## *Conclusion générale et Perspectives*

---

Ce travail soulève de nouvelles interrogations et donc autant de pistes à explorer. Tous les facteurs ou paramètres pouvant influencer la rétention des ions monovalents ou divalents n'ont pas été étudiés dans cette présente étude. Ainsi les énergies de surface ainsi que les composantes dispersives et polaires de la tension de surface pourraient être des informations utiles permettant de comprendre le comportement de ces matériaux en milieu aqueux et en présence de solutés neutres (polaires ou apolaires) ou ioniques.

Les membranes étudiées dans le cadre de cette thèse n'ont pas fait l'objet de traitements chimiques (acide, basique) ou encore de modification de surface (greffage de groupements chimiques) qui permettraient d'orienter leurs performances et leurs sélectivités. La maîtrise de l'état de surface des membranes et des propriétés de surface de la couche filtrante pourrait être avantageusement utilisée pour améliorer le modèle de connaissance développé dans le cadre de la thèse de Sébastien Déon <sup>[6]</sup> (modèle de transfert de solutés ioniques dans un milieu poreux de dimension nanométrique).

## Références bibliographiques

- [1] N. Lauridant, Zéolithisation de supports en aluminium pour la décontamination moléculaire en orbite, thèse à l'Université de Haut Alsace, **2012**.
- [2] E. Chevereau, Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un matériau membranaire à structure contrôlée : Etude expérimentale de la sélectivité, thèse à l'Université de Bretagne sud, **2011**.
- [3] A. Said, H. Nouali, L. Limousy, P. Dutournié, L. Josien, J. Toufaily, T. Hamieh, T.J.Daou, *Comptes Rendus Chimie*, **2015**.
- [4] N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J.Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, **2012**, 1-8.
- [5] A. Said, L. Limousy, H. Nouali, L. Michelin, J. Halawani, J. Toufaily, T. Hamieh, P. Dutournié, T. J. Daou, *Journal of Crystal Growth*, 428, **2015**, 71–79.
- [6] S. Déon, Transfert d'espèces ioniques dans les membranes de nanofiltration : étude expérimentale et modélisation de la sélectivité, thèse à l'Université de Lorient, **2007**.

## **LISTE DES TABLEAUX**

---

## **Tableaux du chapitre I :**

**Tableau 1-1 :** Brève description cristallographique des zéolithes utilisées au cours de cette thèse.

**Tableau 1-2 :** Fournisseurs de supports inorganiques poreux mentionnés dans la bibliographie des membranes zéolithiques.

**Tableau 1-3 :** zéolithisation de supports en alumine.

**Tableau 1-4 :** Films et membranes composés de deux couches zéolithiques sur des supports en alumine.

**Tableau 1-5 :** Quelques exemples de membranes couramment utilisées.

**Tableau 1-6 :** Classification des procédés baromembranaires en fonction de la taille des pores et des espèces retenues.

**Tableau 1-7 :** Avantages et inconvénients des différents modules membranaires.

## **Tableaux du chapitre II :**

**Tableau 2-1 :** Les différentes synthèses des films zéolithiques réalisés sur des supports en  $\alpha$ -alumine.

**Tableau 2-2 :** Composition chimique de l'Alconox<sup>®</sup>.

## **Tableaux du chapitre IV :**

**Tableau 4-1 :** Résultat de l'affinement des paramètres de maille de film de zéolithe monocouche **MFI** sur le tube en  $\alpha$ -alumine.

**Tableau 4-2 :** Résultat de l'affinement des paramètres de maille de film de zéolithe bicouche **MFI** sur le tube en  $\alpha$ -alumine.

**Tableau 4-3 :** Epaisseur, composition du film bicouche **MFI/MFI** et la masse de zéolithe.

**Tableau 4-4 :** Epaisseur, composition du film bicouche **FAU/MFI** et la masse de zéolithe.

## **Tableaux du chapitre V :**

**Tableau 5-1 :** Perméabilités hydrauliques des membranes **MFI** mono et bicouche stabilisées suite à la phase de conditionnement.

**Tableau 5-2 :** valeurs expérimentales des taux de rétention de la vitamine B12 à 25 °C, rayon de pore moyen estimé via une approche de Nernst-Planck simplifiée et rayon de pore moyen estimé par manométrie d'adsorption d'azote.

**Tableau 5-3 :** Propriétés physico-chimiques des ions monovalents et divalents utilisés lors des tests de filtration.

**Tableau 5-4 :** Valeurs des taux de rétentions maximales des solutions de NaI, NaF et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour plusieurs concentrations à une pression de 10 bar. ( $R_{\max}$  : Taux de rétention maximal)

**Tableau 5-5 :** Série d'essais de filtration conduits sur la membrane bicouche **MFI**. (Gris clair : filtration de la vitamine B12 ; gris foncé : série de filtration des sels purs)

**Tableau 5-6 :** Valeurs des taux des rétentions maximales de VB12 dans des solutions des sels NaI, NaF et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour plusieurs concentrations à une pression de 10 bar.

## **LISTE DES FIGURES**

---



## **Figures du chapitre I :**

**Figure 1-1 :** Modèle de Kossel et Stranski montrant les différents sites de croissance pouvant exister à la surface d'un cristal.

**Figure 1-2 :** Estimation de la consommation annuelle des zéolithes dans leurs principales applications.

**Figure 1-3 :** Représentation de la structure (a et b) de la zéolithe **MFI**.

**Figure 1-4 :** Représentation de : (a) site d'oxygène ponté (cristal sans défaut), (b) sites silanol dans des défauts, et (c) sites silanol générés par la présence d'Al.

**Figure 1-5 :** Représentation de la structure cristalline d'une zéolithe de type structural **FAU** selon l'axe [111].

**Figure 1-6 :** (a) Représentation de la porosité de la mordénite selon l'axe [001], (b) Cycle à 12 atomes d'oxygène de la mordénite suivant l'axe [001].

**Figure 1-7 :** Méthodes d'élaboration (a) des membranes et films zéolithiques et (b) des assemblages zéolithiques, d'après T. Bein.

**Figure 1-8 :** Stratégies de synthèses des membranes zéolithiques.

**Figure 1-9 :** Schémas représentant 1) la méthode de synthèse in-situ et 2) différentes formes de substrats zéolithisables par la méthode in-situ : (a) surfaces planes, (b) surfaces internes et/ou externes de substrats tubulaires ou de canaux étroits, d'après Cai et al..

**Figure 1-10 :** Schéma représentant le mécanisme de formation des films zéolithiques selon Jansen et co-auteurs . 1) Une couche de silice amorphe est déposée sur le substrat à zéolithiser et des nucléi se forment à l'interface couche de gel / solution précurseur, 2) la croissance des cristaux a lieu par consommation de la couche de gel, 3) les cristaux consomment la totalité du gel jusqu'à entrer en contact avec le substrat et s'y accrochent par voie chimique ou physique et 4) si la synthèse continue, les réactifs présents dans la solution précurseur permettent la formation d'une seconde couche de cristaux zéolithiques.

**Figure 1-11 :** Cinétique de formation des films zéolithiques de type **FAU** et **MFI** sur des feuilles de cuivre, d'après Valtchev et al..

**Figure 1-12 :** Axes cristallographiques et organisation schématique de la porosité au sein d'un cristal de zéolithe de type **MFI**.

**Figure 1-13 :** Présentation des géométries commerciales : a)- multicanaux, b)- tubulaires

**Figure 1-14 :** Schéma d'une coupe transversale d'une membrane tubulaire.

**Figure 1-15 :** Protocole de synthèse des films bicouche zéolithiques **MFI** et **FAU**, **EMT** ou **\*BEA** d'après Lauridant et collaborateurs. (1) Synthèse hydrothermale directe, (2) Inversion de charge, (3) Ensemencement : accrochage de nanocristaux de zéolithe **FAU**, **EMT** ou **\*BEA** chargés négativement, (4) Croissance secondaire des nanocristaux par voie hydrothermale.

**Figure 1-16 :** Représentation schématique d'une membrane. Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permselective.

**Figure 1-17 :** Structures des membranes inorganiques poreuses.

**Figure 1-18 :** Coupe transversale d'un support tubulaire commercial céramique en  $\alpha$ -alumine (Pall-Exekia) qui présente les différentes couches macroporeuses du tube ainsi que de la

couche active.

**Figure 1-19 :** Géométrie des membranes inorganiques.

**Figure 1-20 :** Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-presse.

**Figure 1-21 :** Module tubulaire.

**Figure 1-22 :** Principe de la filtration membranaire en a) mode frontal et b) en mode tangentiel.

**Figure 1-23 :** Couche de polarisation d'après. :  $\bigcirc$  Soluté.  $\delta$  : épaisseur de la couche de polarisation.  $J_v$  : densité de flux transmembranaire et  $J_i$  : densité de flux ionique.  $c_i^a$  : concentration dans l'alimentation ;  $c_i^w$  : concentration à la paroi de la membrane;  $c_i^m$  : concentration à l'intérieur de la membrane et  $c_i^p$  : concentration dans le perméat.

**Figure 1-24 :** Section d'accès d'un soluté à l'intérieur d'un pore cylindrique.

**Figure 1-25 :** Représentation de l'équilibre de Donnan pour des membranes chargées.

**Figure 1-26 :** Comportement amphotère d'un oxyde métallique : hydratation et formation de la charge électrique en fonction du pH du milieu extérieur.

**Figure 1-27 :** Illustration du transport de la molécule d'eau et des ions à travers une membrane MFI.

## **Figures du chapitre II :**

**Figure 2-1 :** (a) Plaque en  $\alpha$ -alumine, (b) Support en Téflon<sup>®</sup> adapté à la chemise des autoclaves Top Industrie de 45 mL permettant de fixer verticalement les plaques en alumine de petites dimensions.

**Figure 2-2 :** (a) Tube en  $\alpha$ -alumine, (b) Coupe axiale d'un support tubulaire en  $\alpha$ -alumine.

**Figure 2-3 :** Vue longitudinale d'un support tubulaire en alumine.

**Figure 2-4 :** (a) Tube en  $\alpha$ -alumine disposé verticalement à l'aide d'un support en Téflon<sup>®</sup> conçu pour la synthèse, (b) chemise en Téflon<sup>®</sup> de 500 mL et autoclave en acier inoxydable utilisé pour cette synthèse.

**Figure 2-5 :** Protocole de synthèse d'une membrane ou d'un film zéolithique bicouche MFI/MFI et MFI/FAU sur une plaque en alumine (a) et à l'intérieur d'un tube en alumine (b). (1 : synthèse hydrothermale; 2 : méthode d'ensemencement et croissance secondaire ; PA : Plaque d'Alumine ; TA : Tube d'Alumine).

**Figure 2-6 :** Protocole général de synthèse d'un film zéolithique bicouche de type structural MFI. L'étape 1 correspond à la synthèse hydrothermale directe du film de zéolithe de type structural MFI. Les étapes suivantes correspondent à l'ensemencement des substrats (2a : inversion de charge, 2b : accrochage des nanocristaux) et à la croissance secondaire d'un film de zéolithe de type structural MFI (étape 3) <sup>[7,8]</sup>.

**Figure 2-7 :** Schéma du pilote de filtration : B : bac d'alimentation ; C : groupe froid ; D : débitmètre ; E : échangeur de chaleur à contre-courant ; M : membrane ; M1, M2 : manomètres ; P : pompe ; T1 : thermomètre ; V1, V2, V3 : vannes de vidange ; V4 : vanne permettant de réguler la pression dans l'installation <sup>[3]</sup>.

**Figure 2-8 :** Principe de la loi de Bragg.

**Figure 2-9 :** Géométrie de Bragg-Brentano.

**Figure 2-10 :** Schéma représentant les interactions électrons-matière.

**Figure 2-11 :** Tubes en verre avant scellage (a) et après scellage conçus pour analyser les films zéolithiques sur substrats rigides par manométrie d'adsorption (b : plaque d'alumine et c : tube d'alumine) (appareil ASAP 2420).

**Figure 2-12 :** Représentation des différents types d'isothermes d'adsorption, d'après la classification de l'IUPAC <sup>[15]</sup>.

**Figure 2-13 :** Pénétrromètre.

**Figure 2-14 :** Schéma d'une cuve de mesure de mobilité électrophorétique.

**Figure 2-15 :** Principe de la mesure du potentiel Zêta. Exemple d'une particule chargée négativement dans une solution.

**Figure 2-16 :** Schéma du principe de la mesure du potentiel d'écoulement : 1 : récipient en PTFE ; 2 : piston en PTFE ; 3 : échantillon ; 4 : électrodes en or.

**Figure 2-17 :** Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide.  $u$  étant le vecteur unitaire.

**Figure 2-18 :** Déplacement d'une ligne de contact sur une surface plane.

**Figure 2-19 :** Configuration de base de l'OCA 15EC Dataphysics-Face avant.

### **Figures du chapitre III :**

**Figure 3-1 :** Protocole de synthèse d'un film zéolithique bicouche sur une plaque en alumine.

### **Figures du chapitre IV :**

**Figure 4-1 :** Protocole de synthèse des films zéolithiques bicouche **MFI** et **FAU** d'après Yan et collaborateurs.

**Figure 4-2 :** Protocole de synthèse des membranes zéolithiques bicouche **MFI/MFI** à l'intérieur d'un tube en  $\alpha$ -alumine.

**Figure 4-3 :** Diffractogrammes de rayons X : (a) Couche inférieure de **MFI** sur le substrat en  $\alpha$ -alumine, (b) Substrat vierge en  $\alpha$ -alumine (Tube). S indique les pics caractéristiques du substrat.

**Figure 4-4 :** Régression linéaire indiquant la relation entre le volume de la maille non calcinée de type MFI et le nombre d'atome d'aluminium qu'elle contient, d'après Guth et al..

**Figure 4-5 :** Distribution de la taille des pores du tube de  $\alpha$ -alumine recouvert ou non d'un film zéolithique de type **MFI** obtenu par porosimétrie au mercure. ( $dV / dD$  : dérivée première du volume d'intrusion en fonction du diamètre des pores).

**Figure 4-6 :** Photo d'un tube d'  $\alpha$ -alumine (a). Cliché MEB présentant les trois couches constituant le tube d'alumine (b). La couche interne (1), la couche intermédiaire (2) et la couche externe (3).

**Figure 4-7 :** Cliché MEB présentant un zoom sur la surface de la couche interne (a). Cliché MEB de la membrane monocouche **MFI** obtenue (couche de fond) sur la surface interne d'un tube de  $\alpha$ -alumine macroporeux (b) et l'épaisseur de la couche zéolithique (d).

**Figure 4-8 :** Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles vides) de diazote à 77 K de support tubulaire en  $\alpha$ -alumine vierge (a), monocouche de zéolithe **MFI**

synthétisée sur le tube de  $\alpha$ -alumine (b). Le volume adsorbé est exprimé en  $\text{cm}^3$  par gramme d'échantillon total.

**Figure 4-9 :** Diffractogrammes de rayons X : (a) Substrat vierge en alumine (tube), (b) Monocouche de **MFI**, (c) Bicouche de **MFI** à l'intérieur de tube en  $\alpha$ -alumine. S indique les pics caractéristiques du substrat.

**Figure 4-10 :** Clichés MEB des films zéolithiques **MFI** : (a) TA avec une monocouche **MFI**, (b) TA avec la monocouche de **MFI**ensemencée par des nanocristaux **MFI**, (c) vue d'en haut de la couche supérieure de **MFI** (seconde couche), (d) L'épaisseur de film **MFI/MFI** sur le TA. (TA : tube en  $\alpha$ -alumine)

**Figure 4-11 :** Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles creux) de diazote à 77 K du support en  $\alpha$ -alumine vierge (a), du film monocouche de zéolithe **MFI** synthétisé sur le tube de  $\alpha$ -alumine (b) et du film bicouche **MFI/MFI** (c). Le volume adsorbé est exprimé en  $\text{cm}^3$  par gramme d'échantillon total.

**Figure 4-12 :** Représentation de la distribution en taille des pores et du volume poreux cumulé (Figure insérée) des deux membranes mono et bicouche **MFI**.

**Figure 4-13 :** Schéma représentant le mode opératoire suivi pour la synthèse de films zéolithiques bicouche composés d'une couche inférieure de zéolithe **FAU** et d'une couche supérieure de zéolithe **MFI**.

**Figure 4-14 :** Diffractogrammes de rayons X : (a) Substrat vierge en  $\alpha$ -alumine (Tube), (b) Couche inférieure de la zeolithe **FAU** sur le substrat en  $\alpha$ -alumine. S indique les pics caractéristiques du substrat.

**Figure 4-15 :** Diffractogrammes de rayons X : (a) Substrat vierge en  $\alpha$ -alumine (tube), (b) Monocouche de zeolithe **FAU**, (c) Bicouche de zeolithes **FAU/MFI** à l'intérieur de tube en  $\alpha$ -alumine. S indique les pics caractéristiques du substrat. (\* : Pics correspondant à la zeolithe **FAU**).

**Figure 4-16 :** (a) Cliché MEB présentant un zoom de la surface de la couche interne du tube en  $\alpha$ - alumine. (b) Cliché MEB après une étape d'ensemencement du tube en  $\alpha$ -alumine présentant les nanocristaux de la zéolithe **FAU**. (c) Cliché de la couche inférieure de zéolithe **FAU**. (d) 'épaisseur de la couche zéolithique **FAU**.

**Figure 4-17 :** (a) Cliché MEB présentant les nanocristaux de zeolithe **MFI** après une étape d'ensemencement. (b) Cliché MEB de la couche supérieure de zeolithe **MFI** déposée sur la couche inférieure de zeolithe **FAU**.

**Figure 4-18 :** Cliché MEB obtenu par observation d'une coupe transversale d'une membrane **FAU/MFI** présentant l'épaisseur d'une bicouche zéolithiques **FAU/MFI**.

**Figure 4-19 :** Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles creux) de diazote à 77 K des films de zéolithes synthétisés sur un tube en  $\alpha$ - alumine. (a) monocouche de zéolithe **FAU** (b) bicouche zéolithiques **FAU/MFI**. Le volume adsorbé est exprimé en  $\text{cm}^3$  par gramme d'échantillon total.

## **Figures du chapitre V :**

**Figure 5-1 :** Evolution de la perméabilité hydraulique des membranes mono et bicouche **MFI** en fonction du temps de conditionnement (P=5 bar,  $T^\circ=25^\circ\text{C}$ , débit d'alimentation en eau=700  $\text{L.h}^{-1}$ ).

**Figure 5-2 :** Taux de rétention de la vitamine B12 ( $7,9 \times 10^{-3}$  mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C pour les membranes mono (▲) et bicouche (▲) de type structural MFI. (Echelle pour l'axe des abscisses : monocouche  $J_v \times 10^6$  - bicouche  $J_v \times 10^7$ )

**Figure 5-3 :** Evolution de la rétention de différents sels purs (◆ NaCl 5 mM, ◆ NaF 5 mM, ◆  $\text{Na}_2\text{SO}_4^{2-}$  2,5 mM) en fonction de la pression transmembranaire à 25 °C.

**Figure 5-4 :** Evolution du taux de rétention de NaI (0,5, 2, 5, 20, 50 mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

**Figure 5-5 :** Evolution du taux de rétention de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,25 ; 1 ; 2,5 ; 10 ; 25 mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

**Figure 5-6 :** Effet de la concentration sur la rétention maximale des sels NaI, NaF et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (donnée à une pression de 10 bar) en fonction de la concentration en ion  $\text{Na}^+$ .

**Figure 5-7 :** Rétentions expérimentales de la VB12 en solution en mélange avec le NaF à différentes concentrations (0,5 ; 2 ; 5 ; 20 ; 50 mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

**Figure 5-8 :** Rétentions expérimentales de la VB12 pure en solution ( $7,9 \times 10^{-3}$  mM) ou en mélange avec du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations (0,25 ; 1 ; 2,5 ; 10 ; 25 mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

**Figure 5-9 :** Rétentions expérimentales de la VB12 pure en solution ( $7,9 \times 10^{-3}$  mM) ou en mélange avec du NaI à différentes concentrations (0,5 ; 2 ; 5 ; 20 ; 50 mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

**Figure 5-10 :** Effet de la concentration en sels NaI, NaF et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur la rétention maximale de la vitamine B12 donnée à une pression de 10 bar.

**Figure 5-11 :** Rétentions expérimentales de NaF à différentes concentrations (0,5 ; 2 ; 5 ; 20 ; 50 mM) en présence ou en absence de VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$  mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

**Figure 5-12 :** Rétentions expérimentales de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations (0,25 ; 1 ; 2,5 ; 10 ; 25 mM) en présence ou en absence de VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$  mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

**Figure 5-13 :** Rétentions expérimentales de NaI à différentes concentrations (0,5 ; 2 ; 5 ; 20 ; 50 mM) en présence ou en absence de VB12 ( $7,9 \times 10^{-3}$  mM) en fonction du flux de perméation à 25 °C.

**Figure 5-14 :** Evolution de la rétention de la VB12 en fonction du nombre d'essais de filtration rapportée à une évolution hypothétique du rayon de pore moyen de la membrane bicouche MFI.

**Figure 5-15 :** Evolution de la perméabilité hydraulique de la membrane MFI bicouche en fonction du nombre d'essais après les mesures de rétention de différentes solutions pures et binaires (eau pure, 25°C, pression transmembranaire variant de 3 à 15 bar, débit de 700 L.h<sup>-1</sup>).

## **Annexe**

---

### **Synthèse des matériaux zéolithiques**

## Sommaire de l'Annexe

---

<b>1. Synthèse des nanocristaux zéolithiques .....</b>	<b>221</b>
1.1. Nanocristaux de type FAU .....	221
1.2. Nanocristaux de type MFI .....	223
<b>2. Préparation des solutions et des gels de croissance.....</b>	<b>225</b>
2.1. La zéolithe EMC-1 (FAU).....	226
2.2. La zéolithe NaY (FAU).....	226
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>227</b>

## 1. Synthèse des nanocristaux zéolithiques

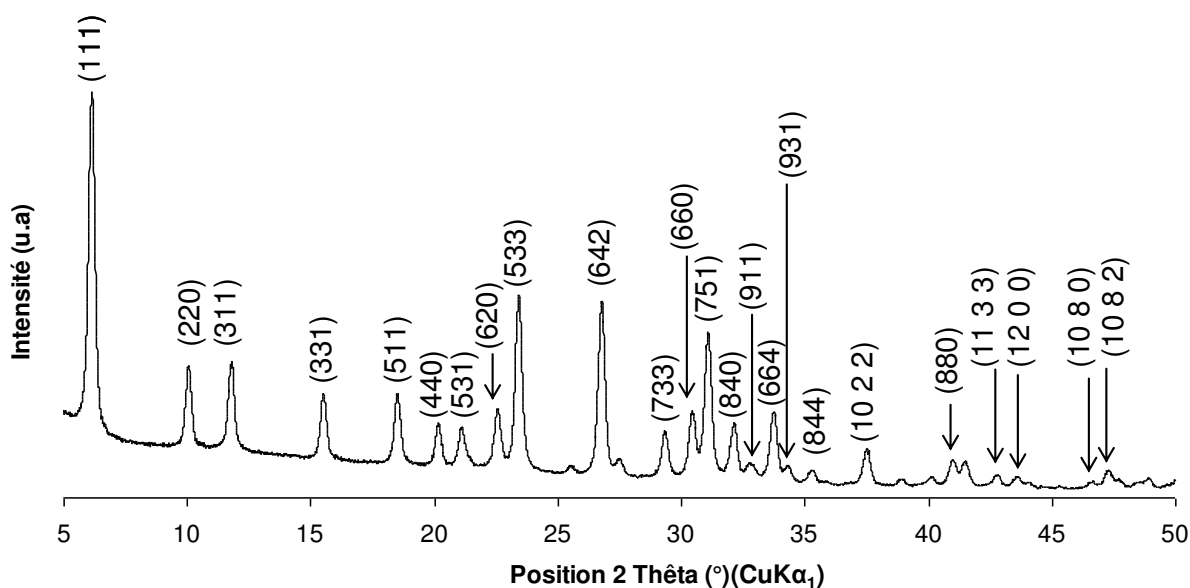
Les films et membranes composés de deux couches zéolithiques ont été synthétisés selon un protocole général en trois étapes. Si la première couche de type **MFI** est directement formée à la surface des substrats en alumine, la seconde couche de type **MFI** ou **FAU** est synthétisée par ensemencement et croissance secondaire. Cette annexe décrit les protocoles de synthèse des nanocristaux zéolithiques utilisés pour ensemercer les supports, ainsi que la préparation des solutions et des gels précurseurs assurant leur croissance secondaire.

### 1.1. Nanocristaux de type FAU

La synthèse des nanocristaux de Faujasite X a été décrite par A. Jakob *et al.* <sup>[1]</sup> dans le cas de la formation d'un film de Faujasite Y sur des fibres de carbone par ensemencement et croissance secondaire. Le protocole suivi requiert la préparation d'une solution précurseur de composition molaire 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 3,15  $\text{SiO}_2$  ; 1,72  $(\text{TMA})_2\text{O}$  ; 123  $\text{H}_2\text{O}$ . Tout d'abord, de l'isopropoxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ , Acros Organics, 98%) est mélangé à de l'eau déminéralisée et laissé sous agitation durant une heure jusqu'à dissolution complète. De l'hydroxyde de tétraméthylammonium pentahydraté ( $\text{TMAOH}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich, 97%) est ensuite ajouté. La solution est laissée sous agitation modérée jusqu'à dissolution du structurant. Enfin, la source de silice est ajoutée sous forme d'une solution colloïdale (Ludox HS-40, 40% dans  $\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) et le mélange réactionnel est laissé sous agitation durant 1 heure. La solution précurseur obtenue est placée dans un flacon en polypropylène et portée à  $100^\circ\text{C}$  dans une étuve durant 6 jours. La solution, au départ transparente, devient laiteuse après le traitement hydrothermal. Une fois sortie de l'étuve, la suspension est centrifugée à 20000 rpm durant 20 minutes puis les nanocristaux obtenus sont redispersés dans l'eau déminéralisée à l'aide d'un bain à ultrasons. L'opération est répétée jusqu'à l'obtention d'un surnageant de  $\text{pH}=9$ . Une partie de la suspension résultante est enfin lyophilisée afin d'obtenir une poudre finement divisée.

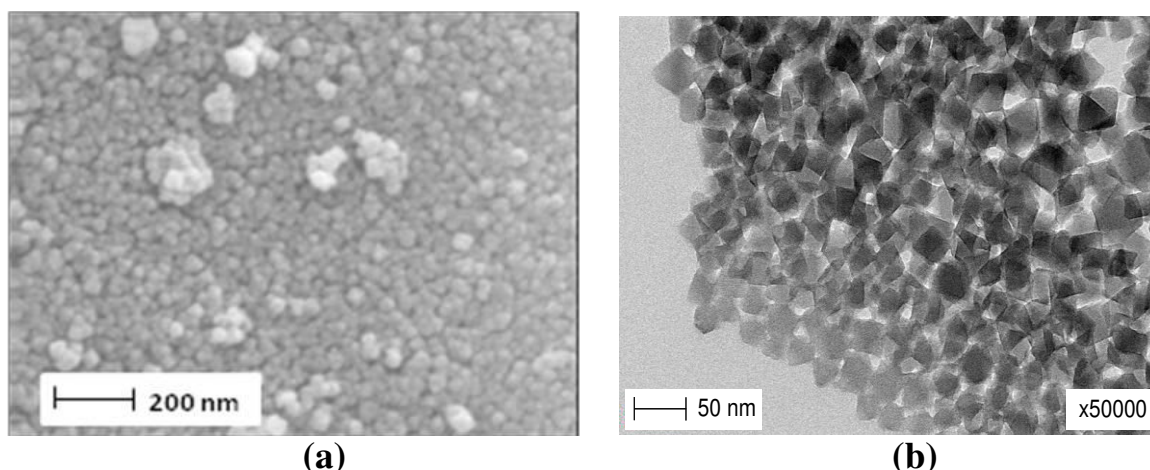
Le diffractogramme de rayons X des nanocristaux ainsi synthétisés est caractéristique de la zéolithe de type **FAU** <sup>[2]</sup> (Figure A-1). N. Laurident a été utilisé la formule de Scherrer pour déterminer la taille des nanocristaux, cette formule présente la taille des cristallites nanométriques ( $< 0,5 \mu\text{m}$ ) en fonction de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. L'application de cette formule à plusieurs raies de diffraction a ainsi permis d'obtenir une valeur moyenne de la taille des particules d'environ  $32,5 \text{ nm}$  <sup>[3]</sup>.



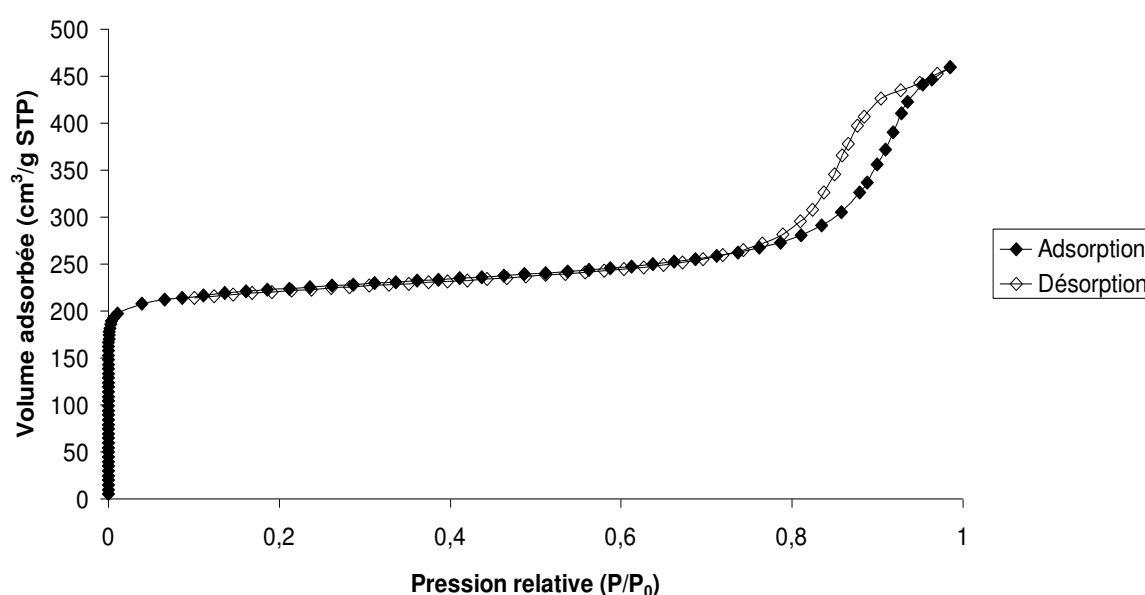


**Figure A-1 :** Diffractogramme de rayons X des nanocristaux de type **FAU**.

La taille des nanocristaux de Faujasite est confirmée par le cliché de microscopie électronique en transmission présenté sur la Figure A-2, sur laquelle on observe également la morphologie pyramidale typique des cristaux de type **FAU**. Une fois le matériau calciné à 500 °C afin d'éliminer le structurant organique (TMAOH) et ainsi libérer la porosité, la surface BET ( $S_{\text{BET}}$ ) et le volume microporeux ( $V_p$ ) des nanocristaux ont pu être déterminés par manométrie d'adsorption d'azote. D'après les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote (Figure A-3),  $S_{\text{BET}} = 858 \text{ m}^2/\text{g}$  (dont  $128 \text{ m}^2/\text{g}$  correspondent à la surface externe) et  $V_p = 0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Les isothermes sont majoritairement de type I selon la classification de l'IUPAC <sup>[4]</sup> et caractéristiques d'un matériau microporeux. L'allure de la courbe d'adsorption pour les  $P/P_0 > 0,8$  reflète un phénomène d'adsorption sur la surface externe du matériau, surface particulièrement développée dans le cas de nanocristaux, et l'hystérèse est due à la présence de mésoporosité intergrain.



**Figure A-2:** Cliché MEB (a), Cliché MET (b) des nanocristaux de type FAU.



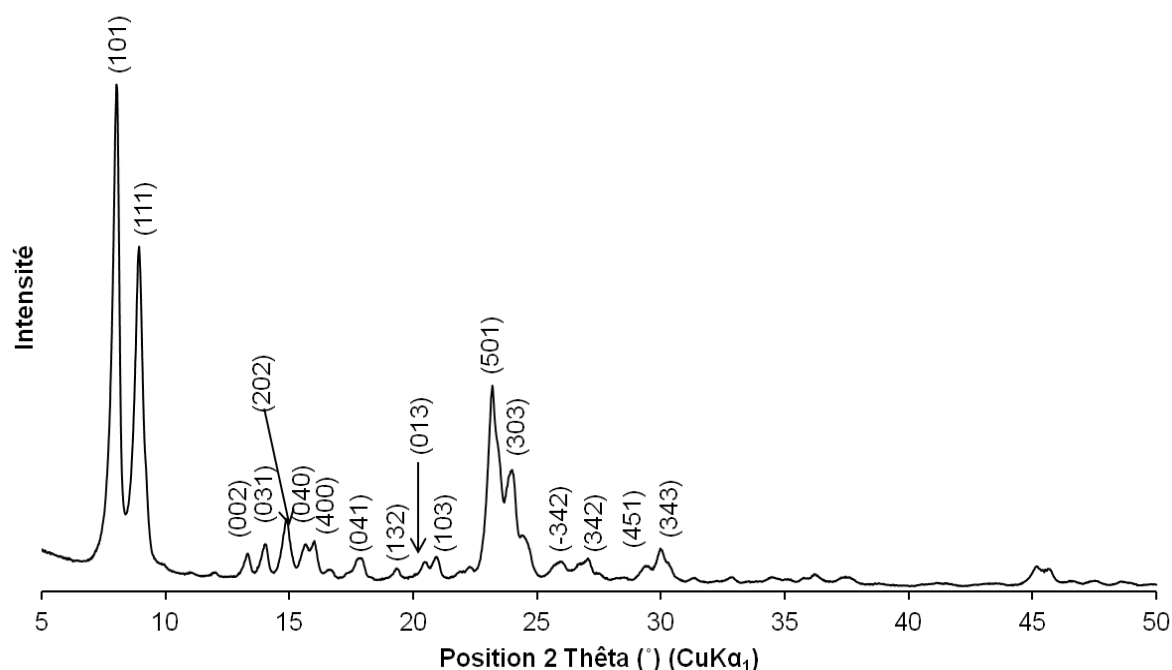
**Figure A-3 :** Isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77 K des nanocristaux de zéolithe de type FAU.

## 1.2. Nanocristaux de type MFI

Les nanoparticules de type structural MFI ont été synthétisées en utilisant la méthode de synthèse en solution claire selon le mode opératoire publié par Lew *et al.* [5]. 8 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS, Aldrich, 98%), 7,62 g d'éthanol (100%) et 8 g d'eau déminéralisée ont été mélangés dans un flacon de polypropylène. Après 12,8 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH: 40% en masse) ont été ajoutés goutte à goutte au mélange, une solution homogène limpide a été formée avec la composition molaire suivante: 1 TPAOH: 3  $\text{SiO}_2$ : 52,4  $\text{H}_2\text{O}$ : 25,1 EtOH. La solution a été vieillie à température ambiante pendant 1 jour sous agitation magnétique. Ensuite, le flacon bouteille de polypropylène est placé dans un bain d'huile à 60 °C sous agitation magnétique. Le

mélange est ainsi maintenu à ces conditions pendant deux jours puis transféré rapidement dans un autoclave comportant une chemise en téflon. L'autoclave est placé dans un four préchauffé à 100 °C. Les nanocristaux de zéolithe sont récupérés par centrifugation à 20000 rpm pendant 1 h. Les nanocristaux résultants sont ensuite lavés et purifiés à 3 reprises par centrifugation, décantation, et dispersion aux ultrasons dans de l'eau déminéralisée. Le produit ainsi obtenu est séché à 95 °C puis calciné à 550 °C pendant 5 h.

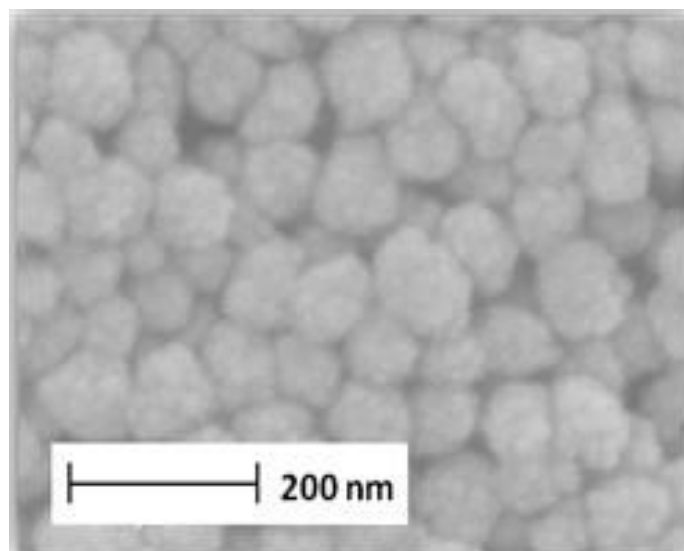
Le diffractogramme de rayons X des nanocristaux ainsi synthétisés est caractéristique de la zéolithe de type **MFI** <sup>[2]</sup> (Figure A-4).



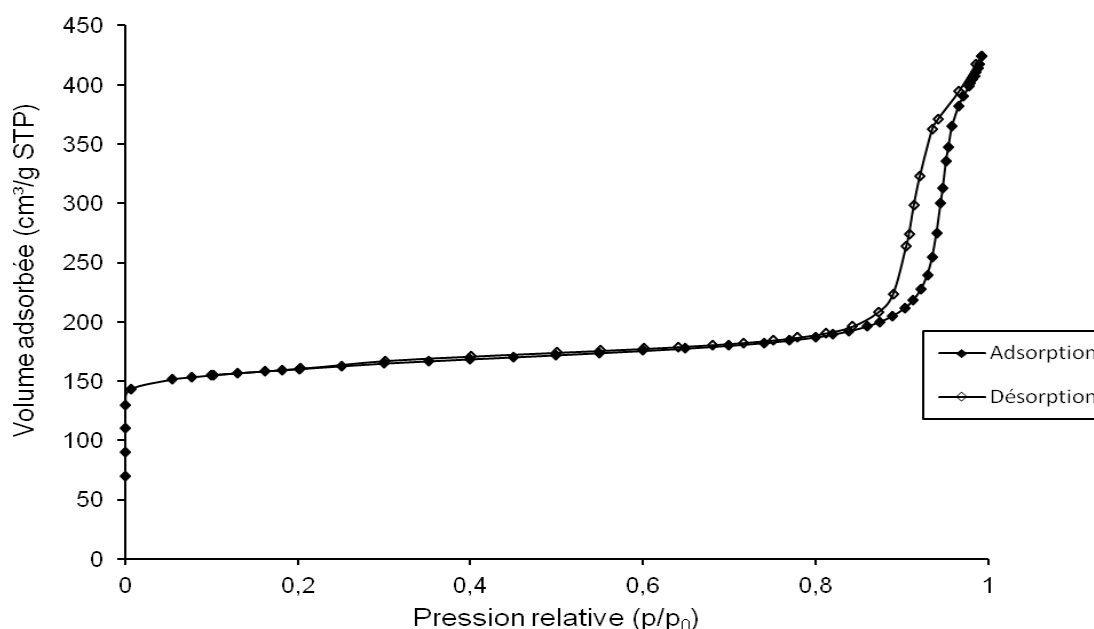
**Figure A-4 :** Diffractogramme de rayons X des nanocristaux de type **MFI**.

Les dimensions et la morphologie des nanocristaux **MFI** sont évaluées par MEB. La figure A-5 présente le cliché de MEB ainsi obtenu. La synthèse effectuée en solution claire en présence de TPAOH donne lieu à des nanoparticules de Silicalite-1 (**MFI**) de morphologie pseudo sphérique avec une taille moyenne de 70 nm.

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote des microcristaux nanocristaux est de type I, II et IV (Figure A-6), l'hystérèse montre une mésoporosité intergrains qui est due probablement par l'agglomération des nanoparticules entre elle. Le volume microporeux est donné à 0,15 cm<sup>3</sup>/g avec un volume mésoporeux de 0,42 cm<sup>3</sup>/g.



**Figure A-5 :** Cliché MEB des nanocristaux de type MFI.



**Figure A-6 :** Isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77 K des nanocristaux de zéolithe de type MFI.

## 2. Préparation des solutions et des gels de croissance

Une foisensemencés, les substrats sont immergés dans des solutions ou des gels de croissance décrits dans la littérature. Pour les zéolithes EMC-1 (FAU) et NaY (FAU), les protocoles suivis aboutissent habituellement à la synthèse de poudre <sup>[6,7]</sup>.

### **2.1. La zéolithe EMC-1 (FAU)**

Un gel de croissance de composition molaire suivante est préparé : 2,1 Na<sub>2</sub>O ; 10 SiO<sub>2</sub> ; 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 0,5 15-crown-5 ; 100 H<sub>2</sub>O. Dans un premier temps, les pastilles de soude (99,9%, Riedel de Haën) sont dissoutes dans l'eau déminéralisée avant d'ajouter l'aluminate de sodium (NaAlO<sub>2</sub>, 39,5% en masse d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Strem Chemicals,) et d'agiter le mélange pendant une heure. La source de silice est ensuite introduite sous forme de suspension colloïdale (Ludox AS-40, Aldrich) et l'agitation est maintenue jusqu'à homogénéisation et obtention d'un gel laiteux. L'agent structurant est l'éther couronne 15-crown-5 (98%, Aldrich) ajouté à la fin de la préparation. Une phase de mûrissement de 24 h à température ambiante est ensuite indispensable pour amorcer la cristallisation puis la synthèse hydrothermale a lieu à 110 °C pendant 10 jours. Le produit final est rincé jusqu'à ce que les eaux de lavage atteignent un pH proche de 7.

### **2.2. La zéolithe NaY (FAU)**

La solution de croissance de composition molaire suivante est préparée : 14 N<sub>2</sub>O: 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10 SiO<sub>2</sub>: 798 H<sub>2</sub>O: 3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La solution a été préparée en mélangeant une solution aqueuse de métasilicate de sodium (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O > 98%) avec de l'aluminium-sulfate-18-hydraté dissous dans une solution 1 M d'hydroxyde de sodium. La solution a été homogénéisée sous agitation pendant 2 heures. Les substratsensemencés ont été placés verticalement dans cette solution de synthèse placée dans un autoclave de 45 et 250 ml (Top Industrie, Fr.) à 100 ° C pendant 21 h.

## Références bibliographiques

---

- [1] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, **2010**, 5616–5624.
- [2] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, **2007**.
- [3] N. Laurident, Zéolithisation de supports en aluminium pour la décontamination moléculaire en orbite, thèse à l'Université de Haute Alsace, **2012**.
- [4] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure and Applied Chemistry*, 57, **1985**, 603–619.
- [5] C.M. Lew, Z. Li, S.I. Zones, M. Sun, Y. Yan, *Microporous and Mesoporous Materials*, 105, **2007**, 10–14.
- [6] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites*, 10, **1990**, 546–552.
- [7] M. Lassinantti, J. Hedlund, J. Sterte, *Microporous and Mesoporous Materials*, 38, **2000**, 25–34.